

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA
FACULTAD DE INGENIERÍA DE PETRÓLEO,
GAS NATURAL Y PETROQUÍMICA



**“UTILIZACIÓN DE SALMUERAS DE FORMIATOS COMO FLUIDOS
DE COMPLETACIÓN PARA POZOS DE DESARROLLO Y
EXPLORATORIOS DEL BLOQUE 57 EN LA CUENCA UCAYALI –
MADRE DE DIOS”**

TESIS

**PARA OPTAR EL TÍTULO DE PROFESIONAL DE
INGENIERO PETROQUÍMICO**

**ELABORADO POR:
JUAN CARLOS CARO MENDOZA
CARLOS ROJAS SALAZAR**

PROMOCIÓN: 2006-II

LIMA, PERÚ

2014

DEDICATORIA

A nuestra familia

AGRADECIMIENTO

Nuestro agradecimiento para el departamento de Perforación y CO de Repsol S.A. ya que compartieron información valiosa que fue incluida en esta tesis, así mismo el aliento y preocupación de cada una de las personas que conforman este equipo el cual fue un aliciente para iniciar y finalizar nuestra tesis de grado. También agradecemos a todas las personas que hicieron posible la realización de esta Tesis de Grado, Asesor, Revisor y Director de escuela de la especialidad de Ingeniería Petroquímica.

RESUMEN

El fin de esta tesis es demostrar las bondades del uso de Formiato de sodio en vez del cloruro de calcio como fluido de completación en los pozos perforados en el Lote 57 de la selva peruana por Repsol Exploración SA Sucursal del Perú, para este fin se plantearon bases comparativas tanto en el aspecto técnico, medio ambiental, de seguridad y económico; mostrando resultados positivos sobre todo en el aspecto ambiental y de seguridad.

Estas afirmaciones se validaron teniendo en cuenta que luego del uso del cloruro de calcio en el pozo Kinteroni 1X ST y en su posterior completación fue dispuesta como fluido peligroso (trasladado por empresa especializada y almacenada en lugar adecuado) debido a su altos niveles de cloruros, que superaban los niveles admitidos (según la normativa vigente) para poder ser disueltos en un cuerpo receptor (rio), por lo que fue cambiada mediante el uso de formiato de sodio, conociendo que esta salmuera orgánica no posee cloruros, con lo cual su disposición es sencilla, simplemente diluyendo con agua previo a su disposición a un cuerpo receptor (rio).

El análisis realizado se basa en el método explicativo y emite resultados obtenidos durante la operación que justifica el uso del Formiato de sodio como fluido de completación.

INDICE

Contenido	Pg.
Dedicatoria	ii
Agradecimiento	iii
Resumen	iv
Lista de Figuras	viii
Lista de Tablas	ix
CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN	1
1.1 Antecedentes	1
1.2 Justificación	1
1.3 Planteamiento del problema	2
CAPÍTULO 2: MARCO TEÓRICO	4
2.1 Completación de pozos	4
2.1.1 Definición	4
2.1.2 Procedimiento de completación de pozos	4
2.2 Fluidos de completación	5
2.2.1 Definición	5
2.2.2 Aspectos importantes	8
2.2.3 Limpieza	8
2.2.4 Tipos de fluidos de completación	11
2.3 Salmueras de formiatos	12
2.3.1 Definición	12
2.3.2 Métodos de obtención	16
2.3.3 Propiedades	16
2.4 Aspectos de salud, seguridad y medio ambiente	41
2.4.1 Toxicidad	41
2.4.2 Biodegradabilidad	43
2.4.3 Nivel de contaminación en comparación a otras salmueras	46

2.5	Marco legal	47
CAPÍTULO 3: HIPÓTESIS, VARIABLES Y OBJETIVOS		50
3.1	Hipótesis	50
3.2	Variables	50
3.3	Objetivos	50
3.4	Objetivo específico	50
3.5	Matriz de consistencia	51
CAPÍTULO 4: MATERIALES Y MÉTODOS		52
4.1	Materiales	52
4.1.1	Características de los fluidos de completación empleados	52
4.1.2	Otros datos empleados	52
4.2	Métodos	52
4.2.1	Operación completación pozo Kinteroni 57-29-1XST	53
4.2.2	Operación completación pozo Kinteroni 57-29-2D	54
4.2.3	Operación completación pozo Kinteroni 57-29-3D	55
4.2.4	Operación completación pozo Sagari 4XD	56
CAPÍTULO 5: DESCRIPCIÓN Y CARÁCTERÍSTICAS DEL YACIMIENTO (OBJETIVOS PRIMARIOS) DEL LOTE 57		57
5.1	Ubicación geográfica del lote 57	57
5.2	Columna estratigráfica	59
5.3	Descripción de la litología	59
5.4	Reservorios	64
5.4.1	Parámetros petrofísicos	64
5.4.2	Características de los fluidos del reservorio	67
CAPÍTULO 6: RESULTADOS Y DISCUSIÓN		68
6.1	Aplicaciones en pozos del Lote 57	68
6.1.1	Kinteroni 57-29-2D	68
6.1.2	Kinteroni 57-29-3D	69

5.2.3	Sagari 4 XD	69
6.2	Daño a la formación y productividad de pozos	70
6.3	Discusión de resultados	72
CAPÍTULO 7: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES		74
7.1	Conclusiones	74
7.2	Recomendaciones	75
CAPÍTULO 8: BIBLIOGRAFIA		76
Glosario		77
Anexo		

LISTA DE FIGURAS

Figura N°	Nombre	pg
Figura N° 1	Esquema final pozo Kinteroni 3D	6
Figura N° 2	Estructura química salmueras de formiato	14
Figura N° 3	Estructura molecular del formiato de sodio	14
Figura N° 4	Estructura molecular del formiato de potasio	15
Figura N° 5	Estructura molecular del formiato de cesio	15
Figura N° 6	Rango de densidades de salmueras de formiatos	17
Figura N° 7	Comportamiento del pH de salmueras de formiato sin tampón con adición de un ácido fuerte	19
Figura N° 8	El pH en agua con tampón de bicarbonato como función de ácido añadido (H ⁺)	21
Figura N° 9	Valores de pH de salmueras de haluros y salmueras de formiatos	23
Figura N° 10	Polímeros sin Temperaturas de Transición (celulosa polianiónica)	30
Figura N° 11	Temperatura de Transición de un polímero (goma xántica)	30
Figura N° 12	Prueba de Retorno de permeabilidad KCl - a	33
Figura N° 13	Prueba de Retorno de permeabilidad KCl - b	34
Figura N° 14	Prueba de Retorno de permeabilidad KCOOH - a	35
Figura N° 15	Prueba de Retorno de permeabilidad KCOOH - b	36
Figura N° 16	Estabilidad térmica de polímeros en diferentes salmueras	40
Figura N° 17	Ubicación del Lote 57	57
Figura N° 18	Estructuras del Lotes 57; 56; 58 y 88	58
Figura N° 19	La columna estratigráfica mostrada previamente es una representación genera de los pozos del lote 57	59
Figura N° 20	Factor de daño a la formación de pozos del Lote 57	71
Figura N° 21	AOF de pozos del Lote 57	72

LISTA DE TABLAS

Tabla N°	Nombre	pg
Tabla 1:	Propiedades básicas de las sales de formiato de sodio, potasio y cesio	17
Tabla 2:	Salmueras de haluros vs. Formiatos: susceptibilidades con gases comunes	25
Tabla 3:	Salmueras de haluros vs. Formiatos con influjo de CO ₂	26
Tabla 4:	Comportamiento de elastómeros en presencia de formiatos	28
Tabla 5:	Comparación de retorno de la permeabilidad KCl vs. KCOOH	36
Tabla 6:	Composición de muestras de salmuera de formiato recuperadas de un casing de producción de 25Cr del pozo "A"	38
Tabla 7:	Propiedades y concentraciones de carbonato / bicarbonato de muestras de salmuera de formiato de cesio que fueron recuperadas de un pozo con un casing de producción de 25Cr del pozo "A"	39
Tabla 8:	Mutagenicidad y toxicología a mamíferos de salmueras de formiato	42
Tabla 9:	Mutagenicidad y toxicología a mamíferos de salmueras de bromuro	42
Tabla 10:	Biodegradabilidad disponible, "Prueba de botella cerrada, 301D"	44
Tabla 11:	Valores DQO y DBO5 para formiato de sodio y potasio	44
Tabla 12:	Biodegradabilidad disponible, "Prueba de filtrado OECD modificada 301E"	45
Tabla 13:	Toxicidad oral aguda de sales de formiato y otras sales	46
Tabla 14:	Toxicidad acuática aguda y la actividad de especies marinas	47
Tabla 15:	Límites Máximos Permisibles de Efluentes Líquidos para el Subsector Hidrocarburos	48
Tabla 16:	Conservación del ambiente acuático	49

Tabla 17	Matriz de consistencia	51
Tabla 18	Propiedades fluido de empaque Sagari 4XD	56
Tabla 19:	Datos petrofísicos reales de registros eléctricos pozos del Lote 57	65
Tabla 20:	Datos petrofísicos calibrados de núcleos, Kinteroni 1XST	65
Tabla 21:	Datos petrofísicos calibrados de núcleos, Kinteroni 2DST	65
Tabla 22:	Datos petrofísicos calibrados de núcleos, Kinteroni 3D	65
Tabla 23:	Datos petrofísicos calibrados de núcleos, Sagari 4XD	66
Tabla 24:	Características de los fluidos del Lote 57 y 88	67
Tabla 25:	Costos Pozo Kinteroni 2D ST	68
Tabla 26:	Costos Pozo Kinteroni 3D	69
Tabla 27:	Costos Pozo Sagari 4XD	69
Tabla 28:	Factor de daño a la formación de pozos del Lote 57	70
Tabla 29:	AOF de pozos del Lote 57	71

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1 Antecedentes

El fluido de completación es aquel fluido presente en el pozo en el momento del cañoneo. Este fluido debe ser tal que minimice el daño a la formación (por invasión de los sólidos suspendidos en él), pues cuando se realiza el baleo, el fluido de completación entra en contacto con la formación, pudiendo incrementar el daño ocasionado durante la perforación, reduciendo así el índice de productividad del pozo; y debe además ser un fluido que minimice la corrosión.

Estadísticamente en el Perú, se considera a las salmueras de haluros, sobretudo el cloruro de calcio (CaCl_2), como los fluidos de completación más comúnmente usados. Esto se debe a las buenas propiedades que presentan, como por ejemplo, buen retorno de la permeabilidad, causar poco daño a la formación, compatibilidad con la formación, tener bajo costo, entre otras.

Además del cloruro del calcio, otras sales de haluros empleadas como fluidos de completación son: cloruro de calcio (CaCl_2), cloruro de potasio (KCl), cloruro de sodio (NaCl), bromuro de calcio (CaBr_2), y bromuro de zinc (ZnBr_2).

1.2 Justificación

La finalidad de esta Tesis es explicar por qué la opción de utilizar sales de formiatos como fluido de completación para los pozos de Desarrollo y Exploratorios del Bloque 57, es la mejor solución para el problema generado por la imposibilidad de verter salmueras de haluros en ríos (la norma vigente prohíbe verter en ríos, efluentes con alto contenido de cloruros y además prohíbe la dilución de estos efluentes previamente a su vertimiento), y por tanto poder utilizarlos como fluido de completación. La otra alternativa sería inyectar la salmuera de haluro en un pozo inyector, o en todo caso transportarla, pero esto puede representar para el primer caso un alto costo (pozo inyector) o un riesgo

medioambiental mayor (transportar la salmuera hasta un punto de disposición autorizado) en el segundo caso.

1.3 Planteamiento del problema

En el Perú, como en muchas otras partes del mundo, el desarrollo del sector minero e hidrocarburífero, se llevó a cabo en sus inicios ignorando el cuidado del medioambiente, seguridad y salud ocupacional. Con el pasar de los años esto ha ido cambiando, permitiendo así continuar con el desarrollo de estas industrias, pero al mismo tiempo proteger la flora, fauna, y otros recursos como el agua, aire, suelos, etc, presentes en los lugares en donde se lleva a cabo la extracción de estos minerales / hidrocarburos.

La continua implementación de estándares medioambientales, ya sean nacionales o internacionales, cada vez más exigentes, ha llevado a la industria petrolera a ceñirse a los lineamientos de estas, con la intención de proteger el medioambiente, cumplir la normativa vigente y desempeñar sus actividades circunscribiéndose a la ley del país en el que realiza las mismas.

En el caso del Perú, en el año 2008 se promulgó el Decreto Supremo N° 037-2008-PCM (Presidencia del Consejo de Ministros), que establece los Límites Máximos Permisibles (LMP) de efluentes para el Subsector Hidrocarburos, el cual, entre otros, indica como límite máximo permisible para cloruros 500 mg/l y también prohíbe la dilución o mezcla de efluentes que contengan estos compuestos para cumplir con los LMP. En ese sentido, la actividad de perforación de pozos enfrenta el problema de cómo disponer de los fluidos de completación elaborados sobre la base de sales de cloruros.

Por otro lado, en el caso de pozos exploratorios que muestran potencial estos son abandonados temporalmente, con fluido de completación en el interior, lo cual en caso de volver a activar en un futuro el pozo para producción, representaría un inconveniente si dicho pozo fue completado con alguna salmuera de haluro, pues es conocido que estas son corrosivas y pueden dañar el revestidor intermedio y el revestidor de producción durante el tiempo de

abandono temporal del pozo (2 – 3 años a más), además de presentarse también el problema de disposición del fluido de completación al momento de la intervención del pozo, lo que impacta medioambientalmente.

CAPÍTULO 2

MARCO TEORICO

2.1 Completación de pozos

2.1.1 Definición

Entiéndase “Completación”, como todas las actividades llevadas a cabo una vez finalizada la perforación de un pozo de petróleo o gas, y que son necesarias para dejar el pozo en condiciones que este pueda producir el hidrocarburo. El diseño de una completación, que por su naturaleza tiende a ser permanente o al menos duradera en el tiempo, involucra seleccionar y organizar los equipos / materiales / herramientas a ser empleados, decidir el diámetro de la tubería (tubing) de producción, el fluido de completación, determinar intervalos de producción y definir el método de producción del hidrocarburo. Este planeamiento debe de considerar la disminución de la presión del reservorio a lo largo del tiempo; asimismo debe considerar también la presencia de componentes como agua, dióxido de carbono o ácido sulfhídrico producidos junto con el hidrocarburo, siendo la presencia de estos gases la razón por la cual los materiales empleados en la completación de un pozo, como acero al carbono, acero inoxidable, y elastómeros tienen buena resistencia frente a agentes corrosivos. Otro aspecto importante es la temperatura de fondo, pues a altas temperaturas, las propiedades mecánicas de los metales y elastómeros se ven distorsionadas, así como también se ve un incremento en la acidez con un incremento de temperatura.

2.1.2. Procedimiento de completación de pozos

De manera resumida el procedimiento de Completación de un pozo de gas en el Lote 57 es el siguiente:

- Desarmar herramientas de registros eléctricos.
- Armar sarta con arreglo de fondo (“BHA”, bottom hole assembly, por sus siglas en inglés) de limpieza, acondicionar el hoyo, sacar BHA.
- Armar herramientas de entubado, correr revestidor de 7”.

- Armar y probar línea de cementación.
- Cementar revestidor de 7", esperar fraguado, desarmar herramientas de entubado.
- Armar BHA, bajar, moler cemento sobre el colgador del revestidor y sacar BHA.
- Armar BHA con "Scraper", limpiar revestidor 9 5/8", sacar BHA.
- Armar BHA, bajar, moler cemento en revestidor 7" y sacar BHA.
- Armar BHA con "Scraper", limpiar revestidor 7", sacar BHA.
- Armar herramientas de registros eléctricos, correr registros de cemento.
- Desarmar herramientas de registros eléctricos.
- Armar BHA, bajar, cambiar lodo de perforación por fluido de completación, sacar BHA.
- Armar la empaquetadura (packer) de 9 5/8" con tubería de perforación de 5 7/8", realizar prueba seca y prueba húmeda, sacar.

En la figura 1 (Informe final pozo Kinteroni 3D, Repsol) se muestra el diagrama de completación típico de pozo de gas.

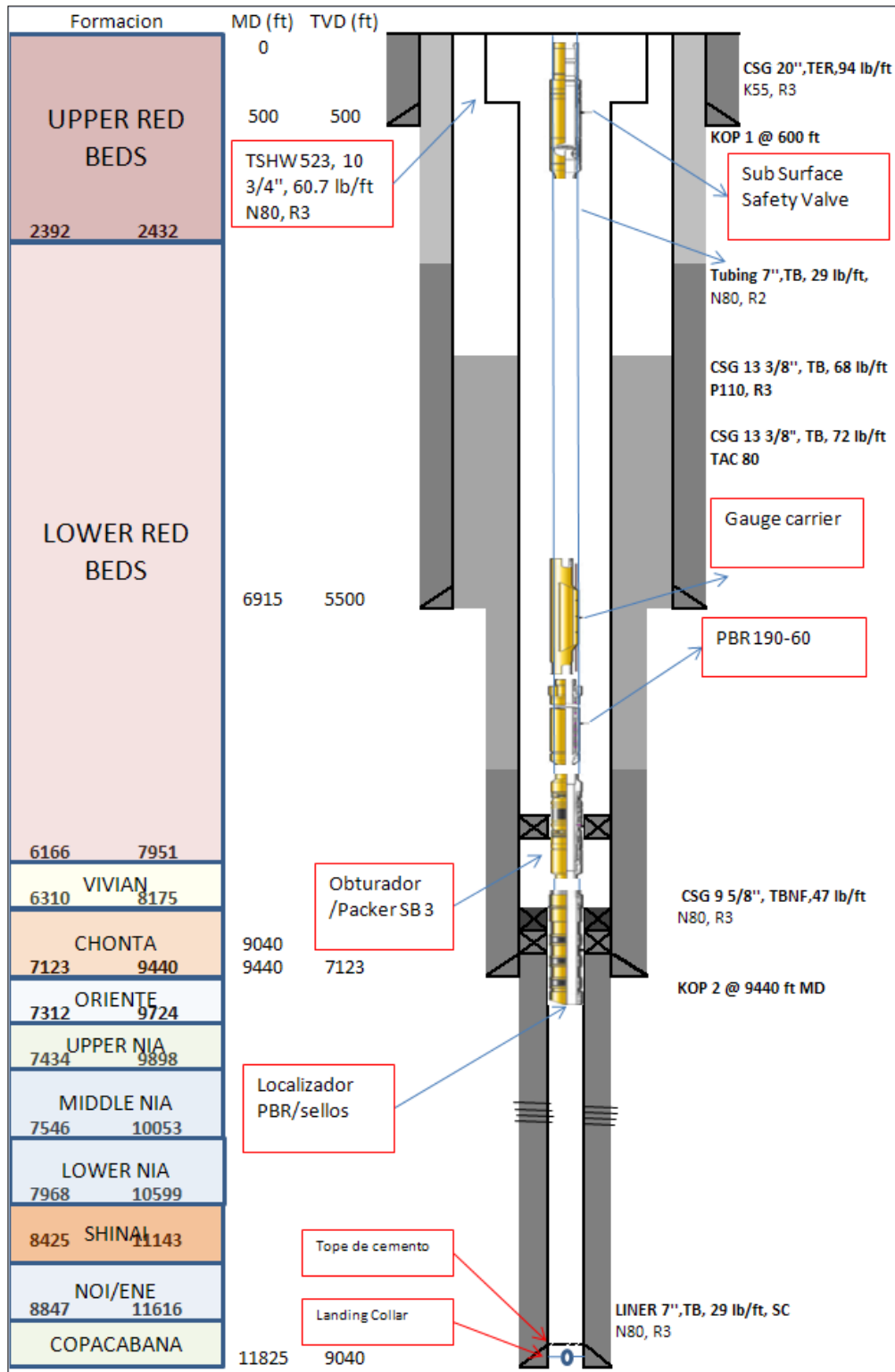
2.2 Fluidos de completación

2.2.1 Definición

Un fluido de completación es el fluido utilizado durante la operación de completación, es decir luego que el pozo es perforado y antes que el hidrocarburo sea producido desde la formación. En el pasado, no se hacía distinción entre fluidos de perforación y fluidos de completación. Hasta antes de los años 1960's, los pozos eran completados con lodo de perforación o con el petróleo producido de otros pozos.

Durante la década de los 60's se descubrió que emplear una salmuera clara como fluido de completación traía ventajas como:

Figura 1 – Esquema final pozo Kinteroni 3D



Fuente: Informe Final pozo Kinteroni 3D, Repsol

- Reducción del daño a la formación (fluido libre de sólidos).
- Compatibilidad formación – soluciones salinas.

Se dio inicio así a la utilización de salmueras de cloruro, hasta 11.8 lpg, (libras por galón) de densidad, KCl, NaCl, CaCl₂.

En los 1970's, se introdujeron las salmueras de bromuros, que permitieron llegar a densidades de hasta 19.2 lpg (NaBr: 12.7 lpg; CaBr₂: 15.3 lpg; ZnBr₂: 19.2 lpg). También se emplearon mezclas salmueras de cloruro / bromuro para reducir costos, pues las salmueras de bromuro son más costosas. Las salmueras de formiatos fueron implementadas como fluido de completación en los años 1980's – 1990's.

Actualmente, se puede definir un fluido de completación como una solución salina o salmuera, que es utilizada en operaciones de completación, como baleo (cañoneo o perforating) o asentamiento de grava (método para control de producción de arena). Los fluidos de completación son sales acuosas con bajo contenido de sólidos, que pueden alcanzar un amplio rango de densidades mediante la incorporación de la sal apropiada (salmuera de cloruro, bromuro o formiato) sin la necesidad de utilizar material densificante. Estos fluidos son diseñados bajo criterios específicos dependiendo del reservorio, y considerando factores como ESD (equivalent static density, por sus iniciales en inglés, o densidad estática equivalente), riesgos de contaminación y temperaturas de cristalización.

También se puede considerar a un RDF (reservoir drill-in fluid) como fluido de completación, estos fluidos tienen buenas propiedades tanto de fluidos de completación, como de perforación; su principal atributo es la capacidad de formar un revoque que previene de manera efectiva el daño a la formación y de fácil remoción, siendo además este revoque y el filtrado compatibles con el proceso de completación.

2.2.2 Aspectos importantes

Los aspectos más importantes de los fluidos de completación son los siguientes:

- Control del pozo
- Contenido de sólidos
- Estabilidad
- Corrosión
- Densidad
- Daño a la formación
- Seguridad
- Costo
- Limpieza
- Daño al medio ambiente

2.2.3 Limpieza

2.2.3.1 Claridad

La claridad se define como una falta de turbidez debido a la presencia de partículas en suspensión insoluble o inmisible. La claridad de la salmuera es importante para las siguientes determinaciones:

- Potencial daño a la formación.
- Aislamiento de una fuente de contaminación durante la elaboración, almacenamiento o uso en la locación.
- Especificaciones o límites a considerar con respecto a la concentración o tipo de sólidos encontrados en el agua o la salmuera.

Se considera que la claridad es la medida más importante de la eficiencia de la filtración.

2.2.3.2 Turbidez

La turbidez se define como la expresión de la propiedad óptica que hace que la luz se disperse y se absorba en lugar de transmitirse en líneas rectas a través de la muestra. Esta dispersión y absorción son causadas por la interacción de la luz con las partículas suspendidas en la muestra. La turbidez puede ser causada por sólidos suspendidos, incluyendo limo, arcilla, algas, microbios, materia orgánica y partículas finas insolubles. Las partículas que interfieren con la transmitancia de la luz causan que la muestra tome un aspecto nublado. La turbidez es lo opuesto de la claridad.

Aunque en el pasado se utilizó otro método, hoy en día la turbidez es medida utilizando la técnica llamada nefelometría, la cual mide el nivel de luz dispersada por las partículas en ángulo recto al haz de luz incidente. Cuando la luz choca una partícula, la energía es dispersada en todas las direcciones. El nivel de luz dispersada es proporcional a la concentración de las partículas y puede ser medida por un fotodetector electrónico.

La turbidez de un líquido puede ser causada por partículas que dañen la formación, o puede ser causada por partículas que son necesarias para la preparación del mismo producto. La turbidez también puede ser usada como una medida del control de calidad para monitorear la eficiencia de la filtración.

Los turbidímetros están calibrados en Unidades de Turbidez (TU, por sus siglas en inglés). Originalmente, una TU es igual a la turbidez causada por un ppm de sílice suspendida. La Unidad de Turbidez Nefelométrica (NTU), la unidad en uso más común, hace referencia al uso de la técnica de medición nefelométrica.

El nivel de turbidez sube y baja a medida que la concentración de sólidos suspendidos aumenta y disminuye. Sin embargo, la cantidad y color de la luz dispersada por cualquier partícula es dependiente del tamaño, forma, composición e índice de refracción. Soluciones de igual concentración de sólidos

suspendidos, pero diferente composición, pueden no dispersar la misma cantidad de luz.

2.2.3.3 Filtración

Se refiere al proceso de pasar un líquido a través de un medio poroso y permeable con la finalidad de remover cualquier partícula suspendida en el líquido. Los medios de filtrado pueden ser papel, cerámica, fibra, lecho empacado de materiales como tierra diatomea, carbón o arena. En la industria petrolera se presta especial atención a la filtración de salmueras usadas como fluidos de workover o de completación, esto debido a que incluso pequeñas concentraciones de partículas finas pueden causar daño a la formación en la forma de reducción de la permeabilidad mediante taponamiento de los poros de la formación, siendo este daño muy difícil, sino imposible, de remover.

Estudios indican que partículas en el rango de 1/3 a 1 vez el diámetro de la garganta poral (micrones) poseen mayor riesgo de daño a la formación (Amoco Drilling Fluids Manual). Partículas grandes tienden a taponar el poro inmediatamente, mientras que partículas más pequeñas tienden a entrar a través de poro y alojarse más profundo en la formación. Basado en esta información, una recomendación general para el tamaño máximo de partícula y concentración es que fluidos que contengan partículas menores a 2 micrones en diámetro en concentraciones menores a 100 mg/lit son relativamente usadas como fluidos de completación o workover.

Los dos tipos de filtros utilizados más a menudo en la industria son los de tipo lecho empacado (usualmente tierra diatomea) y los cartuchos desechables.

Todas las salmueras deben ser filtradas antes de ser utilizadas en el pozo. Si están severamente contaminadas deben ser tratadas primero en el equipo de control de sólidos, en la centrífuga, para remover las partículas de mayor tamaño previo a su paso por la unidad de filtración. Puede ser que sea necesario también filtrar el fluido con una serie de filtros, disminuyendo el

tamaño de poro progresivamente, si el fluido tiene una alta concentración de partículas.

2.2.4 Tipos de fluidos de completación

2.2.4.1 Fluido de perforación (lodo)

- Lodo base agua
 - Sólidos pesados en suspensión, como bentonita / viscosificante.
 - Se degradan con el tiempo (y con mayor rapidez a altas temperaturas).
 - Alto riesgo de taponamiento de los puertos y acumularse en la empaquetadura.

- Lodo base aceite
 - Aceite sintético o diesel.
 - Sólidos pesados (inclusive más que los lodos base agua).
 - Se degradan en el tiempo.
 - “Brumos” en paredes del revestidor a altas temperaturas.
 - Alto riesgo de taponamiento de los puertos y acumularse en la empaquetadura.

2.2.4.2 Salmueras

- Usualmente claras y libres de sólidos (de preferencia).
- De densidades normales (fácil obtención).
 - KCl, NaCl, CaCl₂.
 - Máxima densidad 11.2 lpg.
 - Bajo costo.
- De densidades altas (hasta 19.2 lpg).
 - CaBr₂, ZnBr₂, formiatos (K, Na, Cs).

- Bromuros (altamente corrosivos) – Mayor costo que salmuera de densidad normal.
- Formiatos (seguros / no tóxicos) – Mayor costo que salmuera de bromuro.

2.3 Salmueras de formiatos

2.3.1 Definición

Las sales de formiatos son sales orgánicas formadas sobre la base del ácido fórmico, el cual recibe su nombre del latín formica (hormiga), que es el ácido segregado por las hormigas cuando estas muerden. Las sales de formiato son el resultado de la combinación del ácido fórmico con diversas bases y metales alcalinos, como el sodio, potasio y cesio, que son los componentes utilizados para elaborar las sales de formiatos utilizadas como fluidos de completación (y también de perforación) en pozos de petróleo y gas.

Las salmueras de formiatos emergieron a partir de un programa de investigación realizado por la compañía Shell, la cual buscaba una solución a los problemas causados por fluidos de perforación y salmueras en la construcción de pozos profundos. La solución ideal buscada por Shell era un fluido térmicamente estable que:

- Reduzca la resistencia al flujo.
- No disuelva gases de hidrocarburos.
- Sea estable en presencia de gases de reservorio.
- Reduzca la corrosión.
- Evite daños a la formación.

Aparentemente una salmuera basada en una sal pesada no corrosiva sería el mejor fluido. La respuesta a qué salmuera utilizar fue respondida parcialmente por otra investigación de Shell, trabajando en viscosificadores para fluidos de perforación, a mediados de los 1980's. En este estudio se concluyó que la estabilidad térmica de los polímeros utilizados en los fluidos de

perforación era mejorada cuando se disolvían en solución acuosa, la cual contiene altos niveles de formiato de sodio y/o potasio. Inclusive, estas sales de formiatos forman salmueras libres de sólidos con densidades de hasta 13.1 lpg (GE 1.57). Luego, en 1990 se demostró que el límite de las densidades de salmueras de formiato se extendía hasta 19.2 lpg (GE 2.30) con el formiato de cesio. Esto hizo que las salmueras de formiato sean consideradas como fluidos de perforación y de completación para pozos profundos de gas. Para finales de 1995 se conocían las siguientes funcionalidades de las salmueras de formiatos (Siv. K Howard et al., 1995):

- Causan poco o ningún daño a la formación.
- Mantienen las propiedades de los aditivos a altas temperaturas.
- Eliminación del uso de barita.
- Reduce la resistencia al flujo:
 - Menores ECD's.
 - Menores presiones de suabeo y pistoneo.
 - Mejor transmisión de energía al motor y broca.
- Reduce la resistencia al flujo:
 - Mejor detección de arremetida y control del pozo.
 - "Flow-checks" (verificación de si el pozo está fluyendo o está estático) más rápidos.
- Revoque delgado, por lo tanto menor reducción de riesgo de pega diferencial.
- Lubricante natural: reduce torque y arrastre.
- Inhibe la formación de hidratos.
- No peligroso.
- Bajas tasas de corrosión.
- No produce (minimiza) fractura por corrosión y esfuerzo (SCC, stress corrosion cracking).
- Compatibilidad con elastómeros.
- Biodegradable y representa bajo riesgo al medio ambiente.

En la figura 2 se muestran las estructuras químicas de las salmueras de formiatos usadas en la industria del petróleo.

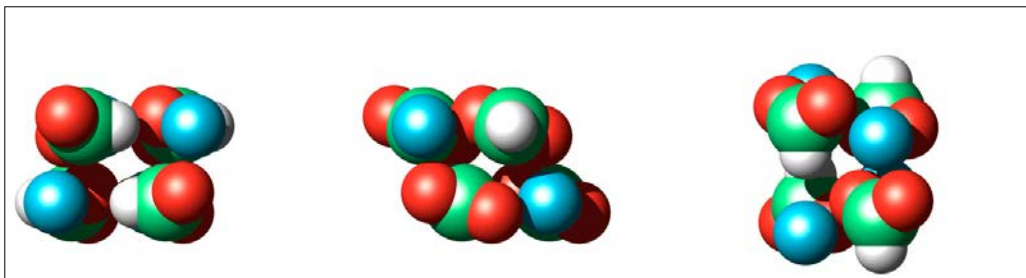
Figura 2 - Estructura química salmueras de formiato



Fuente: Manual Cabot, Sección A1, 2011

En las figuras 3, 4 y 5 se muestran las estructuras moleculares de las salmueras de formiatos. Estas estructuras muestran una clara tendencia al incremento del tamaño del catión. En los tres casos, los iones del formiato están apilados en planos paralelos.

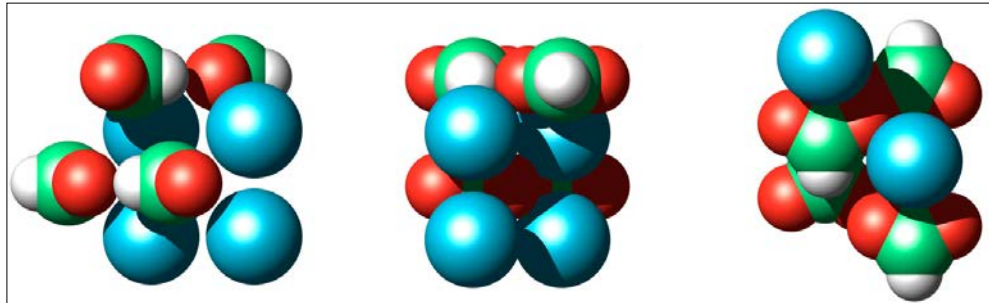
Figura 3 - Estructura molecular del formiato de sodio



Fuente: Manual Cabot, Sección A1, 2011

Formiato de sodio. Los iones de sodio son lo suficientemente pequeños para caber en los espacios entre los iones de formiato y dentro de los planos.

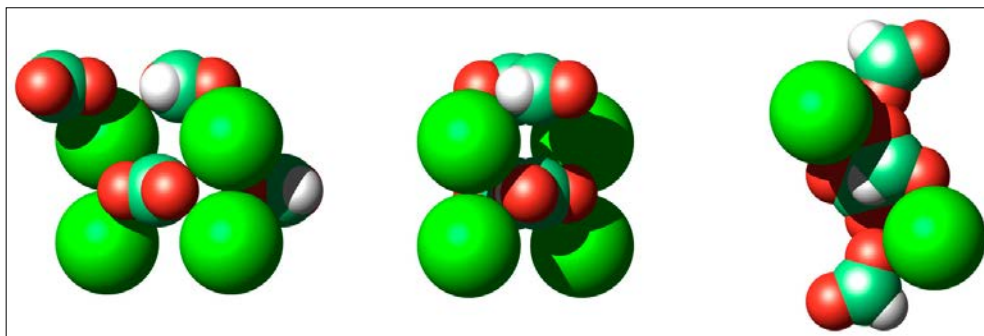
Figura 4 - Estructura molecular del formiato de potasio



Fuente: Manual Cabot, Sección A1, 2011

Formiato de potasio. El ión de potasio es demasiado grande para caber en los espacios entre los iones de formiato y, por lo tanto, se agrupan entre las capas de formiato. Esto permite aún que se formen cadenas similares a los enlaces de hidrógeno entre los iones de formiato dentro de cada plano.

Figura 5 - Estructura molecular del formiato de cesio



Fuente: Manual Cabot, Sección A1, 2011

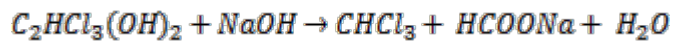
Formiato de cesio. El cesio brinda una estructura similar a la del potasio, pero su mayor tamaño distorsiona el agrupamiento de los iones de formiato, de manera que las cadenas con enlace de hidrógeno de los iones de formiato ya no se encuentran en la estructura del cesio.

2.3.2 Métodos de obtención.

El formiato de sodio puede ser preparado en el laboratorio mediante la neutralización de ácido fórmico con carbonato de sodio. También se puede obtener mediante la reacción de cloroformo con una solución alcohólica de hidróxido de sodio.

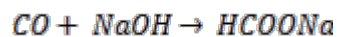


O reaccionando hidróxido de sodio con hidrato de cloro.



Este último método es, en general, el preferido porque la baja solubilidad del CHCl_3 hace más fácil la separación de la solución de la solución de formiatos de sodio, mediante cristalización parcial, de lo que sería con NaCl .

Para propósitos comerciales, el formiato de sodio es producido mediante la absorción de monóxido de carbono bajo presión en hidróxido de sodio a 160°C .



2.3.3 Propiedades

El anión formiato es el más hidrófilo de la familia de los aniones del ácido carboxílico, aunque conserva características orgánicas significativas cuando se compara con los haluros. Este carácter orgánico se ve en la solubilidad de las sales de formiato en solventes orgánicos, tales como el metanol o el etilenglicol.

Los cationes de metales alcalinos (Na^+ , K^+ y Cs^+) son todos monovalentes, lo que les otorga su compatibilidad única con los biopolímeros, mientras que al mismo tiempo contribuyen con su comportamiento no dañino en

los reservorios. Sus solubilidades en agua, expresadas en porcentaje molar y en peso a 20°C / 68°F, se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1 - Propiedades básicas de las sales de formiato de sodio, potasio y cesio

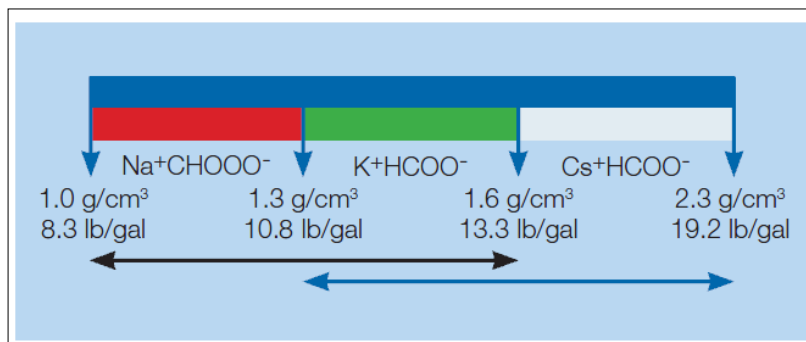
Salmuera	Fórmula	Peso molecular	Solubilidad a 20°C / 68°F		Densidad de la solución	
		[g/mol]	[mol/l]	[%p/p]	g/cm ³	lb/gal
Formiato de sodio	NaCHOO	68.01	9.1	46.8	1.33	11.1
Formiato de potasio	KCHOO	84.12	14.5	76.8	1.59	13.2
Formiato de cesio	CsCHOO	177.92	-	-	2.30	19.2
Monohidrato de formiato de cesio	CsCHOO . H2O	195.94	10.7	83	2.30	19.2
Iones de formiato	CHOO-	45.02	-	-	-	-

Fuente: Manual Cabot, Sección A1, 2011

El anión formiato es también un antioxidante (reductor), que recoge con facilidad los radicales hidroxilos libres. Esto significa que las salmueras de formiato pueden proporcionar en general solutos térmicamente estables, tales como los polímeros solubles en agua, con considerable protección contra la degradación oxidativa a temperaturas elevadas (Clarke-Sturman et al., 1986).

Como se observa en la figura 6, las salmueras de formiato abarcan todo el intervalo de densidad de fluidos requerido normalmente en la perforación y terminación de pozos

Figura 6 - Rango de densidades de salmueras de formiatos



Fuente: Manual Cabot, Sección A1, 2011

Los formiatos de metales alcalinos en solución ejercen también un efecto de estructuración sobre las moléculas de agua circundantes, que hacen que su comportamiento sea más cercano al del hielo. Esta conducta de estructuración del agua tiene un efecto beneficioso sobre la conformación de las macromoléculas disueltas, haciéndolas más ordenadas, rígidas y estables a temperaturas elevadas. La combinación de propiedades antioxidantes y de estructuración del agua les imparte a las salmueras de formiato el potencial de extender el techo de estabilidad térmica de muchos fluidos de perforación poliméricos comunes. Un ejemplo de esto es el viscosificante goma xántica comúnmente utilizado, el cual se puede estabilizar en una salmuera de formiato concentrada hasta alrededor de 180°C / 356°F durante 16 horas. Este valor es significativamente más alto que en cualquier otra salmuera. Mediante la adición de algunas otras sustancias químicas antioxidantes y absorbentes de oxígeno, la estabilidad puede elevarse aún más, hasta alrededor de 204°C / 400°F (Messler, D. et al., 2004).

Comparado con otros cationes de metales alcalis, el catión de cesio es más pesado y más electropositivo. El cesio es el más pesado de los elementos estables del grupo I, con un peso atómico de 132.9. El cesio es también el más electropositivo de todos los elementos estables, lo que hace del formiato de cesio la más iónica de las sales de formiato.

2.3.3.1 El pH y la Tamponación

El pH se mide como la concentración de los iones H⁺ en una solución, y proporciona información de la alcalinidad o acidez de la misma. Numéricamente se define el pH:

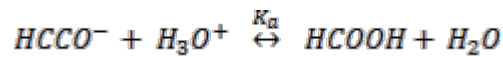
$$pH = -\log[H^+]$$

Lo anterior es verdadero para soluciones diluidas, pues para soluciones concentradas el pH no depende de la concentración de los iones, sino más bien de la actividad de estos. Así, para una solución concentrada:

$$pH = -\log(a_{H^+})$$

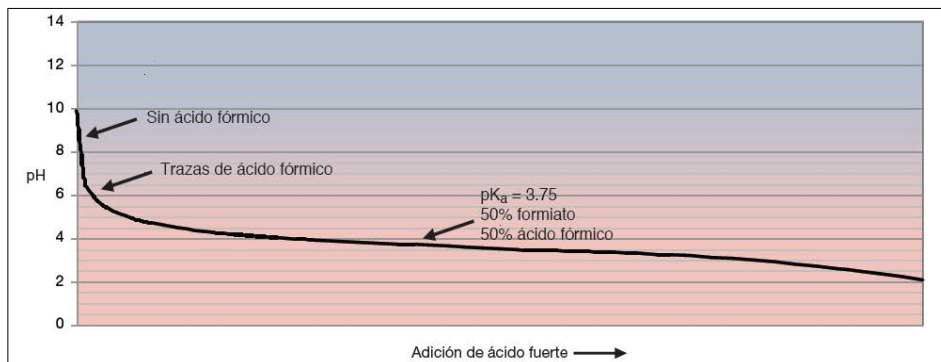
Donde a_{H^+} es la actividad.

Sin la necesidad de ningún tipo de aditivo, las salmueras de formiatos presentan un pH entre 8 y 10. En las salmueras de formiatos, el ión formiato actúa como un tampón natural a un $pH = 3.75 = pK_a$.



Este valor de pKa implica que ante la adición de un ácido fuerte el pH disminuye hasta 3.75, en este punto la concentración de iones de formiato y el ácido fórmico son iguales (relación molar 1:1), y el pH de la salmuera no disminuirá más allá de ese valor hasta que los iones formiato hayan sido convertidos en ácido fórmico, tal como se aprecia en la figura 7.

Figura 7 - Comportamiento del pH de salmueras de formiato sin tampón con adición de un ácido fuerte



Fuente: Manual Cabot, Sección A6, 2010

Los tampones utilizados para mantener el pH alcalino de las salmueras de formiatos son los carbonatos y bicarbonatos. Esto es importante porque:

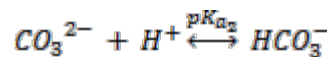
- Un pH alcalino reduce riesgos de corrosión, y disminuye la tasa de descomposición del formiato.

- Los carbonatos y bicarbonatos proporcionan protección contra la corrosión producida por el CO₂, y controlan la descomposición del formiato.
- Un pH básico estabiliza polímeros y otros aditivos presentes en las salmueras de formiatos.
- La presencia del carbonato disminuye el riesgo de liberación de H₂S y mejora el control del pozo al retener el influjo de CO₂.

Debido a que el pK_a de los gases CO₂ y H₂S es más elevado que el pK_a del ácido fórmico, la principal razón de disminución del pH de una salmuera de formiato es la pérdida de control de influjos de estos gases ácidos en el pozo.

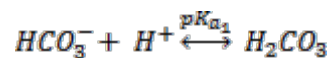
La tamponación con carbonatos y bicarbonatos proporciona una tamponación a dos niveles:

- Tamponación a pH = 10.2



Donde pK_{a2} = 10.2, concentración de carbonatos y bicarbonatos son iguales. Esto quiere decir, que mientras existan iones carbonato (CO₃²⁻) el pH de la salmuera de formiato se mantendrá en valores cercanos a 10.2 ±1.

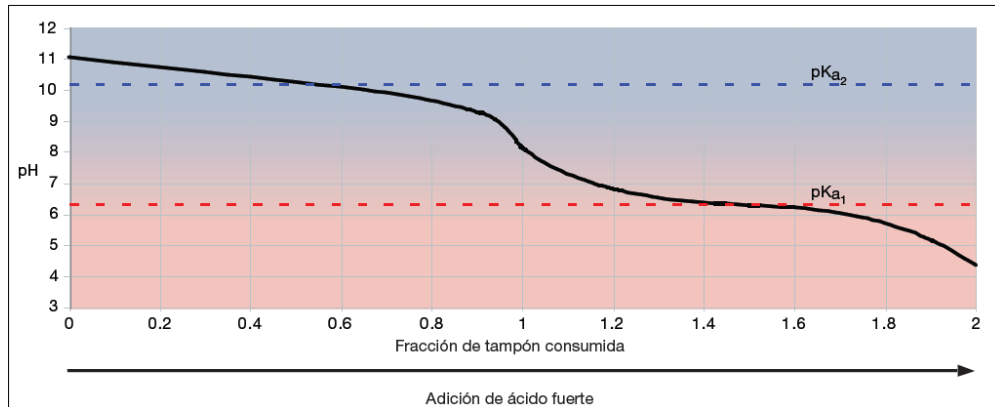
- Tamponación a pH = 6.35



Donde pK_{a1} = 6.35, la concentración de bicarbonato es igual a la concentración de ácido carbónico. Luego de consumido todo el carbonato, el pH disminuye hasta consumir el bicarbonato y transformarlo en ácido carbónico.

En la figura 8 se puede observar el comportamiento del agua con tampón de carbonato y bicarbonato cuando se añade un ácido fuerte.

Figura 8 - El pH en agua con tampón de bicarbonato como función de ácido añadido (H⁺). El eje x muestra la fracción del tampón que es consumida por el ácido añadido. Como puede verse, el carbonato tampona dos veces, primero a un pH = pK_{a2} = 10.2 (nivel superior del tampón) y luego a pH = pK_{a1} = 6.35 (nivel inferior del tampón). En caso de que el {acido añadido sea ácido carbónico (del influjo de CO₂), el pH no puede nunca bajar mucho más que pK_{a1} = 6.35



Fuente: Manual Cabot, Sección A6, 2010

2.3.3.2 Compatibilidad con metales / Corrosión

La corrosión en una solución acuosa involucra dos zonas de reacción electroquímica: una zona de reacción catódica, en la cual los electrones se toman de un reactante (protones, agua u oxígeno) a un electrolito (disolución de una sal), la cual está en contacto con el metal y una zona de reacción anódica, en donde el metal se oxida. A condiciones de yacimiento, los efectos de la corrosión se agrupan en:

Corrosión general

La corrosión es uniforme en toda la superficie del metal y ocurre a largo plazo y progresa de manera lineal con el tiempo. Generalmente el acero al carbono y los aceros de baja aleación sufren este tipo de corrosión. Relativamente fácil de controlar con inhibidores de corrosión, películas protectoras y protección catódica, pero puede tener un impacto económico considerable en el tiempo.

Corrosión localizada

Ocurre rápidamente. La pérdida del metal se concentra en una pequeña área. Crea un alto riesgo de una impredecible y rápida falla de la integridad del material. "Picaduras" (pitting) y fractura por corrosión y esfuerzo (SCC, stress corrosion cracking) son más comunes y ocurren en tubulares fabricados de materiales llamados aleaciones resistentes a la corrosión (CRAs, corrosión resistant alloys). Los inhibidores de corrosión tienen poco o ningún efecto y pueden, en realidad, iniciar la corrosión.

Fragilidad por absorción de hidrógeno

Una fractura mecánica de acero de alta resistencia ocurre cuando hidrógeno atómico se disuelve en la estructura de cristal de un metal en lugar de formar hidrógeno gaseoso (H_2). Ocurre en ambientes corrosivos bajo condiciones de esfuerzo a la tensión, similar a la fractura por esfuerzo y corrosión. La forma más común es la fractura por estrés de sulfato (SSC, sulfide stress cracking), la cual ocurre cuando un metal sometido a stress está expuesto a agua que contenga H_2S u otros compuestos de azufre, generalmente bajo condiciones aeróbicas.

Fractura por corrosión y esfuerzo (SCC)

Es un efecto de acción rápida, se desarrolla a partir de defectos locales en la película de óxido superficial. Para que ocurra la SCC se requieren tensiones sobre el material, un ambiente corrosivo y un material susceptible. Los esfuerzos, las temperaturas y las concentraciones crecientes de iones haluros, junto con gases corrosivos, aumentan el riesgo de fallas del metal por SCC.

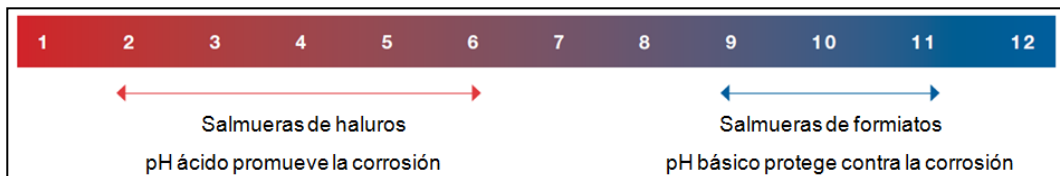
La experiencia de campo ha demostrado que las salmueras de formiato con tampón y desinhibidas exhiben baja corrosividad hacia todos los tipos de aceros tubulares utilizados en las operaciones de construcción y producción de pozos, incluso estando contaminadas con gases corrosivos y cloruros.

Las salmueras de formiatos son menos corrosivas que otras salmueras debido a lo siguiente:

- Están libres de haluros. Es conocido que las salmueras de haluros convencionales (NaCl, KCl, NaBr, CaCl₂, CaBr₂, ZnBr₂ y sus mezclas) y especialmente los cloruros, promueven varias formas de corrosión. La corrosión localizada, por picaduras y la SCC son estimuladas por la presencia de haluros, incluso después de la contaminación con niveles moderados de iones cloruro (Cl⁻), las salmueras de formiato mantienen sus propiedades no corrosivas en la mayoría de sus aplicaciones.
- Son antioxidantes. El ión formiato es antioxidante o limpiador de radicales libres, utilizado en aplicaciones industriales y médicas.
- Presentan pH alcalino. Como se indicó anteriormente, las salmueras de formiato disueltas en agua exhiben un pH natural mayor a 8, y se sabe que a menor pH mayor será la tendencia a la corrosión. Las salmueras de haluros de alta densidad tradicionales exhiben valores típicos de pH entre 2 y 6 (dependiendo del haluro) y por lo tanto son más corrosivas que las salmueras de formiato.

En la figura 9 se muestran los rangos de pH de las salmueras de haluros y de formiatos.

Figura 9 - Valores de pH de salmueras de haluros y salmueras de formiatos



Fuente: Corrosion Brine Choice Matters – Cabot, 2010

La tabla 2 resume las susceptibilidades a la corrosión en presencia de diferentes gases de las salmueras de formiatos y de haluros.

Con respecto a la corrosión causada por presencia de CO_2 , a continuación, en la tabla 3, se resume el comportamiento de las salmueras de haluros y formiatos en presencia de un influjo de CO_2 .

Tabla 2 - Salmueras de haluros vs. Formiatos: susceptibilidades con gases comunes

	Salmueras de haluros					Salmueras de formiatos				
	Acero al carbono	13Cr	S13Cr	22Cr	25Cr	Acero al carbono	13Cr	S13Cr	22Cr	25Cr
Sin gas	1)	1)								
O₂										
SCC Inmediato	-					-				
SCC a largo plazo	-					-	2)	2)		
Bajo / Medio CO₂, con o sin H₂S										
Picaduras (pitting)										
SCC Inmediato	-					-				
SCC a largo plazo	-					-				
Corrosión general										
Alto CO₂, con o sin H₂S										
Picaduras (pitting)										
SCC Inmediato	-					-				
SCC a largo plazo	-					-				
Corrosión general										
En presencia de azufre	-					NA	NA	NA	NA	NA

Alta susceptibilidad		1) Depende del tipo de haluro y del uso de inhibidor de corrosión
Baja susceptibilidad		2) Depende de la contaminación con cloruros
Descrecible susceptibilidad		

Fuente: Corrosion Brine Choice Matters – Cabot, 2010

Tabla 3 - Salmueras de haluros vs. Formiatos con influjo de CO₂

Salmueras de haluros	Salmueras de formiato
<p style="text-align: center;">No influjo de CO₂</p> <p>Dependiendo del tipo de salmuera o mezcla, el pH varía de 1 a 6. En consecuencia, la corrosividad del fluido depende de ciertos factores, ejemplo el tipo de haluro, uso de inhibidores de corrosión, secuestrantes de oxígeno y el pH inicial. Corrosión por picaduras es frecuente, particularmente en salmueras de bromuro. A temperaturas de 225°F en más, inhibidores de corrosión de tiocianato y otros aditivos conteniendo azufre son causantes de la descomposición térmica y subsecuentes picaduras. A su vez, dependiendo de la temperatura y tipo de material, es posible que tener SCC o SSC.</p>	<p style="text-align: center;">No influjo de CO₂</p> <p>Salmueras de formiato mantienen su pH inicial de 9 a 10, y exhiben tasas de corrosión general más bajas que las salmueras de haluros. Esto es debido a su pH favorable y a sus propiedades anti-oxidantes. No se ve corrosión por picaduras. La ausencia de aditivos, incluyendo inhibidores de corrosión que contienen azufre, elimina el riesgo de corrosión causada por descomposición térmica de esos materiales</p>
<p style="text-align: center;">Bajo / Mediano / Gran influjo de CO₂</p> <p>Tan pronto como el CO₂ ingresa en la salmuera de haluro con tamponada, se crea ácido carbónico. Por cada mol de CO₂ disuelta, se forma una mol de ácido carbónico. El ácido carbónico es altamente corrosivo, corrosión por CO₂ comienza inmediatamente. Debido a la falta de iones carbonato / bicarbonato en la salmuera, todo el carbonato requerido para la formación de la capa viene del CO₂ gaseoso, retrasando el proceso considerablemente. Consecuentemente, la capa protectora que se forma es de baja calidad y se encuentra corrosión por picaduras en estas condiciones.</p>	<p style="text-align: center;">Bajo / Mediano / influjo de CO₂</p> <p>Cuando ácido carbónico se forma en la salmuera de formiato, este absorbido por el tampón y convertido en bicarbonato. La cantidad de ácido carbónico que existe en el equilibrio con el bicarbonato es insignificante en este rango de pH, y la corrosión por CO₂ no ocurre. Consecuentemente, las tasas de corrosión se mantienen a un nivel extremadamente bajo.</p> <p style="text-align: center;">Gran influjo de CO₂</p> <p>Si una gran cantidad de CO₂ ingresa a una salmuera de formiato tamponada, el tampón es eventualmente sobrecogido, es decir todo el carbonato presente en el tampón se transforma en bicarbonato, el Ph disminuye y causa que la corrosión por CO₂ de inicio de inmediato. Aunque corrosión general por CO₂ en salmueras de formiatos puede ser tan alta como en las de haluros, picaduras y corrosión localizada no ocurren debido a la rápida formación de una capa pasivante de alta calidad de carbonato de hierro.</p>

Fuente: Corrosion Brine Choice Matters – Cabot, 2010

2.3.3.3 Compatibilidad con elastómeros

Es importante que el fluido de completación (así como el de perforación) sea compatible con sellos de las herramientas / equipos de completación (o de perforación), ya que incompatibilidades entre estos ocasionarían que se tengan que realizar viajes para reparar / cambiar herramientas, fugas y/o fallas desastrosas.

Una gran variedad de análisis de compatibilidad de sales de formiato con elastómeros ha sido llevado a cabo por diversas empresas (Wesport, Shell, Baker Oil Tools, MERL, Du Pont, Halliburton, otros), estas pruebas demostraron que la mayoría de elastómeros cuando son expuestos a sales de formiato se comportan de acuerdo a las especificaciones del fabricante. Sin embargo, los elastómeros NBR (nitrilo) y FKM (Viton) no son compatibles con fluidos alcalinos (las sales de formiato tienen un pH alcalino, y además amortiguadas en su aplicación en campo para este pH alcalino), especialmente a altas temperaturas.

La incompatibilidad del FKM con sustancias de pH alto se debe a que este contiene en su estructura fluoruro de vinilideno. Du Pont desarrolló el ETP de Viton.

El NBR se considera no apropiado para el uso con salmueras de formiato a temperaturas por encima de los 120 °C durante periodos prolongados, el HNBR posee mayores niveles de resistencia química y térmica que el NBR y trabaja apropiadamente a temperaturas altas.

La tabla 4 muestra el desempeño de elastómeros en salmueras de formiato.

Tabla 4 - Comportamiento de elastómeros en presencia de formiatos

Tipo de elastómero*	Condiciones de la prueba			Reco- mendado	Comentarios
	Temp.		Tiempo		
	°C	°F			
FEPM (Aflas®) (TFE/P)	204	400	7 días	✓	
	175	347	8 semanas		
FFKM (Kalrez®) Chemraz®)	191	375	7 días	✓	
EPDM	120	248	8 semanas	✓	Quebradizo a temperaturas mayores
NBR	120	248	8 semanas	!	Comportamiento depende del pH y de la temperatura
HNBR	191	375	7 días	✓	
	175	347	8 semanas	✓	
FKM (Viton®)	120	248	8 semanas	!	Comportamiento depende del pH, de la temperatura y del tiempo de exposición
FKM de base resistente(Vi- ton® ETP)**	163	325	3 semanas	✓	Comportamiento variable en las temperaturas de prueba más altas. El relleno con humo de sílice podría causar incompatibilidad a temperaturas mayores.
	170	338	8 días		
	177	350	4 semanas		
	200	392	7 días		
PEEK	180	356	7 días	✓	
Grafoil®	170	338	8 días	✓	

Se han utilizado las siguientes pautas de aceptación:

Cambios de < 15% de volumen (o dureza)

Cambios < 35% de resistencia a la tracción (o de elongación)

* Tipo de elastómero – se relaciona con todo este grupo de elastómeros

** También expresado como FEPM por ASTM D140, aunque su estructura de perfiles y propiedades físicas y químicas son significativamente diferentes

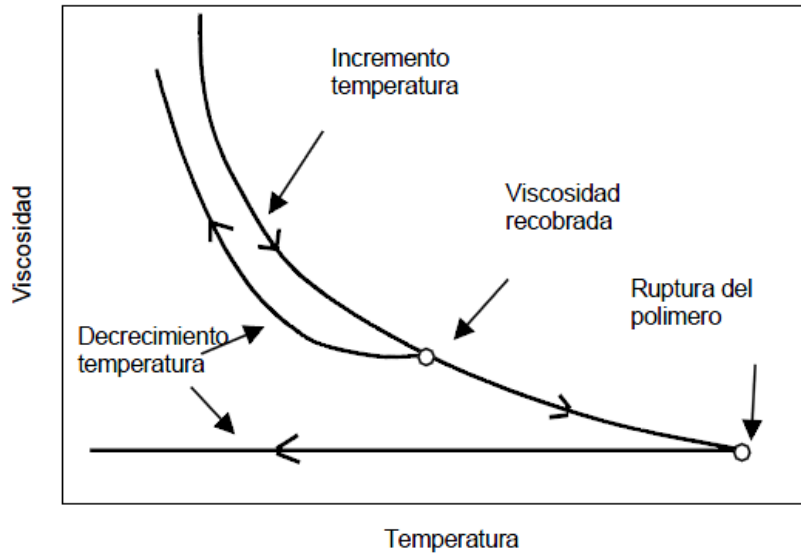
2.3.3.4 Compatibilidad con polímeros

Algunos polímeros presentan una propiedad denominada “temperatura de transición”, es decir la temperatura a la cual el polímero presenta un desorden conformacional, lo que se traduce en una brusca reducción de viscosidad y aumento en la tasa de degradación de las propiedades hidráulicas. Se ha demostrado que los formiatos ayudan a aumentar esta temperatura de transición, es decir hacen que los polímeros sean estables a temperaturas más altas. El viscosificante más común, la goma xántica es un buen ejemplo de polímero con temperatura de transición. De entre las salmueras de haluros, solamente el cloruro de sodio y de potasio pueden incrementar la temperatura de transición de manera similar a como lo hacen los formiatos. Sin embargo, para valores de densidad altos, los formiatos son las únicas sales capaces de modificar la temperatura de transición.

Por otro lado el PAC (polianionic celulosa de alta densidad) y starch (almidón) no tienen temperatura de transición, no obstante su comportamiento está fuertemente influenciado por el tipo y concentración de la salmuera. La viscosidad de estos polímeros disminuye con un incremento de temperatura. La disminución de la viscosidad es reversible hasta una temperatura específica, más allá de esta temperatura se experimenta una disminución permanente de la viscosidad, causada probablemente por la degradación del polímero. Para el PAC en presencia de formiato de potasio, la viscosidad puede ser recuperada hasta que se alcanza los 200°C, mientras que para el agua este valor es sólo de 150°C.

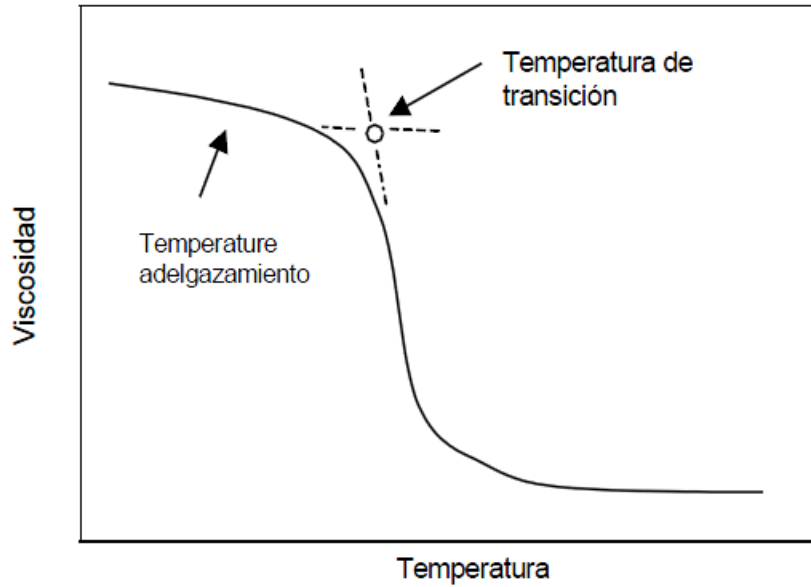
En las figuras 10 y 11 se muestra el comportamiento de la viscosidad de un polímero con temperatura de transición y sin ella como función de la temperatura, respectivamente.

Figura 10 - Polímeros sin Temperaturas de Transición (celulosa polianiónica)



Fuente: SPE 30498 Formate Brines for Drilling and Completion: State of Art, Siv. K Howard, Shell Research BV, 1995

Figura 11 - Temperatura de Transición de un polímero (goma xántica)



Fuente: SPE 30498 Formate Brines for Drilling and Completion: State of Art, Siv. K Howard, Shell Research BV, 1995

2.3.3.5 Daño a la formación

Es sabido que el daño a la formación causa una reducción del valor del pozo durante su vida operacional. Los problemas van desde caudales comprometidos y mayores riesgos de reacondicionamientos hasta vida de producción reducida y la necesidad potencial de perforar más pozos.

Dos mecanismos de daño a la formación se pueden producir con el fluido de completación.

- El primero es el causado por la invasión de sólidos. Debido a que la incorrecta remoción del filtrado produce daño a la formación, si se utiliza un fluido libre de sólidos, que no necesita material densificante, el filtrado que se forma es de poco espesor, firme y fácil de disolver mediante el uso de carbonato de calcio.
- El segundo mecanismo de daño es la formación de precipitados que puede ocurrir cuando se utilizan salmueras de cationes divalentes y estas entran en contacto con el agua de la formación y esta contiene iones sulfato o carbonato.

Debido a que las salmueras de formiatos son libres de sólidos, y son cationes monovalentes, mediante su uso se reduce el daño a la formación. Además las salmueras de formiato entregan los siguientes beneficios:

- Los sólidos ultra-bajos minimizan el riesgo de reducción de permeabilidad por invasión de sólidos de los lodos / fluidos de completación.
- Los formiatos monovalentes minimizan el riesgo de precipitación.
- Drástico corte en la formación de escamas y bloqueo de emulsión.
- Estabilizan arcillas intersticiales y minimizan la migración de finos a través de la formación.
- La exclusión de agentes humectantes elimina el riesgo de cambios en la formación debidos a mojabilidad.

- El que haya mínimo contenido de sólidos alivia el riesgo de taponamiento de los filtros de control de arena.
- Los revoques de lodo ultra-delgadas contra fluyen fácilmente a bajas presiones de aspiración adicional ahorrando tiempo y costos.

2.3.3.6 Retorno de la permeabilidad

La información consignada en este apartado es el resultado de un estudio elaborado por la empresa MI Swaco.

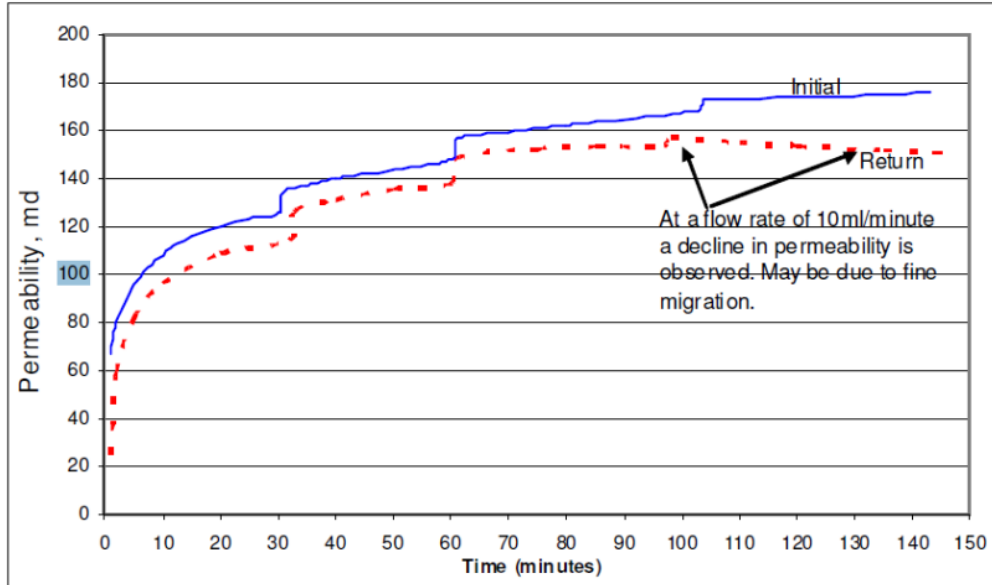
El pozo en cuestión es el Percheles (BP Bolivia – Chaco), se realizaron ensayos de retorno de la permeabilidad núcleos tomados a 2897 m (9505 ft). Se realizó una prueba con KCl (8.8 lpg), y otra con KCOOH (8.8 lpg), ambas a una temperatura de 175°F y presión de 500 psi. Los datos recolectados se muestran en las figuras 12; 13; 14 y 15 y tabla 5. La prueba consistió en calcular la permeabilidad inicial de los núcleos utilizando un fluido base que sirva como línea base, obteniéndose 176 mD para el primer núcleo y 136.1 mD para el segundo. Luego se saturaron ambos núcleos con aproximadamente 100 ml KCl (el primer núcleo) y 100 ml de KCOOH (el segundo núcleo), y se volvió a medir la permeabilidad utilizando el mismo fluido base, obteniéndose 150.4 mD para el primer núcleo (saturado con KCl) y 133.6 mD para el segundo (saturado con KCOOH), por lo que el retorno de permeabilidad fue 85.4% y 98.1% para el primer y segundo núcleo respectivamente.

Figura 12 - Prueba de Retorno de permeabilidad KCl - a

Test No.	1	FES08-27	Test Temperature (F)	175	
Core	1	2897M	Baseline Permeability (md)	176	
Length (cm)	5.319		Core Pore Volume (cc)	5.67	
X-Sect. Area (cm ²)	4.996		Net Confining Stress (psi)	500	
KCl Viscosity (cp)	1.3	estimated	Pore Pressure (psi)	500	
			LVT Oil Viscosity (cp)	1.1	
Time (min)	Flow Rate, cc/min	Core Delta Pressure, psi	Total Pore Volumes Injected	Return Permeability, mD	% Return Permeability
1	3.00	35.10	0.5	24.5	13.9
2	3.00	14.54	1.1	59.2	33.6
5	3.00	10.53	2.6	81.7	46.4
10	3.00	8.95	5.3	96.2	54.6
20	3.00	7.93	10.6	108.5	61.7
32	3.00	7.54	16.9	114.1	64.9
33	5.00	11.33	17.8	126.6	71.9
40	5.00	10.94	24.0	131.1	74.5
50	5.00	10.59	32.8	135.5	77.0
60	5.00	10.40	41.6	137.9	78.4
61	8.00	15.46	43.0	148.5	84.3
75	8.00	15.07	62.8	152.3	86.5
85	8.00	14.96	76.9	153.4	87.2
97	8.00	14.95	93.8	153.5	87.2
98	10.00	18.29	95.6	156.9	89.1
110	10.00	18.52	116.8	154.9	88.0
120	10.00	18.69	134.4	153.5	87.2
135	10.00	18.93	160.8	151.6	86.1
145	10.00	19.08	178.5	150.4	85.4

Fuente: Reporte MI Swaco, Formation Evaluation Services, 2008

Figura 13 - Prueba de Retorno de permeabilidad KCl - b



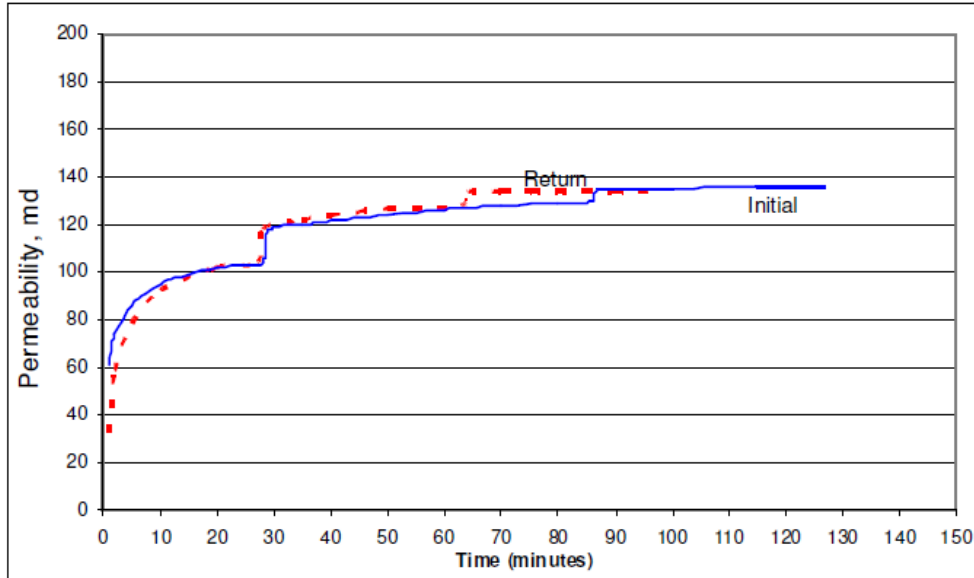
Fuente: Reporte MI Swaco, Formation Evaluation Services, 2008

Figura 14 - Prueba de Retorno de permeabilidad KCOOH - a

Test No.	2	FES08-27	Test Temperature (F)	175	
Core	2	2897M	Baseline Permeability (md)	136.1	
Length (cm)	5.182		Core Pore Volume (cc)	5.31	
X-Sect. Area (cm ²)	4.966		Net Confining Stress (psi)	500	
KCl Viscosity (cp)	1.3	estimated	Pore Pressure (psi)	500	
			LVT Oil Viscosity (cp)	1.1	
Time (min)	Flow Rate, cc/min	Core Delta Pressure, psi	Total Pore Volumes Injected	Return Permeability, mD	% Return Permeability
1	3.00	26.07	0.6	32.4	23.8
2	3.00	14.44	1.1	58.4	42.9
5	3.00	10.78	2.8	78.3	57.5
10	3.00	9.15	5.6	92.2	67.7
20	3.00	8.27	11.3	102.0	74.9
27	3.00	8.13	15.3	103.8	76.2
28	6.00	14.30	16.4	118.0	86.7
32	6.00	13.99	20.9	120.6	88.6
35	6.00	13.82	24.3	122.1	89.7
40	6.00	13.59	29.9	124.1	91.2
45	6.00	13.44	35.6	125.5	92.2
50	6.00	13.33	41.2	126.6	93.0
63	6.00	13.21	55.9	127.7	93.8
64	8.00	16.86	57.4	133.4	98.0
70	8.00	16.82	66.5	133.7	98.3
75	8.00	16.81	74.0	133.8	98.3
80	8.00	16.80	81.5	133.9	98.4
90	8.00	16.81	96.6	133.8	98.3
97	8.00	16.84	107.2	133.6	98.1

Fuente: Reporte MI Swaco, Formation Evaluation Services, 2008

Figura 15 - Prueba de Retorno de permeabilidad KCOOH - b



Fuente: Reporte MI Swaco, Formation Evaluation Services, 2008

En resumen los resultados fueron:

Tabla 5 - Comparación de retorno de la permeabilidad KCl vs. KCOOH

Núcleo, profundidad (ft)	Permeabilidad Inicial	Vol. de salmuera inyect. / permeabil. Salmuera	Retorno de permeabilidad	% Retorno	Presión inicial de flujo, psi
9505 ft, KCl	176	100 ml / 18.6 mD	150.4 mD	85.4 %	29.4
9505 ft, KCOOH	136.1	110 ml / 41.4 mD	133.6 mD	98.1%	19.8

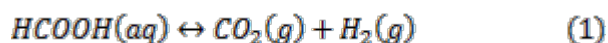
Fuente: Reporte MI Swaco, Formation Evaluation Services, 2008

2.3.3.7 Estabilidad térmica

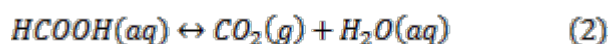
Las salmueras de formiatos han sido utilizadas en más de 150 pozos HPHT desde 1996, siendo expuestas a temperaturas de hasta 225°C / 437°F y presiones de 96 MPa / 14000 psi, sin mostrar cambios considerables en su composición.

Cuando el ácido fórmico o formiato está disuelto en agua, la ruta principal de descomposición es la reacción de este con agua produciendo bicarbonato e hidrógeno (descarboxilación). La otra ruta de descomposición es la deshidratación, la cual es favorecida en la fase gaseosa.

Descarboxilación:

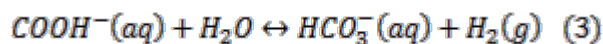


Deshidratación:



Y las reacciones análogas para el formiato son:

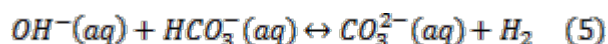
Descarboxilación:



Deshidratación:



Y posteriormente el hidróxido formado reacciona con bicarbonato para formar carbonato:



En el equilibrio, la relación del formiato y $\text{CO}_3^{2-} / \text{HCO}_3^- / \text{CO}_2$ depende del pH de la solución. A mayor pH, mayor concentración de formiato / ácido fórmico. Debido a que las salmueras de formiato tamponadas son casi siempre alcalinas, y pueden apenas caer a un estado ácido de $\text{pH} = 6.5$ luego de un influjo masivo de ácido, sólo pequeñas cantidades de ácido fórmico pueden estar presentes en el sistema de la salmuera ($\text{pKa} = 3.75$ para el ácido fórmico). Como las reacciones 2 y 4 requieren la presencia de ácido fórmico, es muy difícil que estas se den. Esto es también soportado por muestras de laboratorio y de campo. La reacción dominante es por lo tanto la de descarboxilación del formiato a bicarbonato y gas hidrógeno (ecuación 3).

Estas reacciones de descomposición pueden ser catalizadas por la superficie de ciertos metales. Níquel, que es un componente común presente en aleaciones de tubulares de la industria del petróleo Cr-acero, es conocido por ser un catalizador de la descomposición del formiato.

Como referencia sobre la estabilidad térmica se puede citar el caso de un pozo localizado en el Mar del Norte (Manual Cabot Sección A13, 2011) el cual fue suspendido y rehabilitado, siendo expuesto a salmuera de formiato de cesio de 18.2 lpg y dejado en suspensión por un periodo de 24 meses, al término de este periodo la salmuera fue circulada fuera del pozo y se analizaron muestras a distintas profundidades, las cuales se muestran en las tablas 6 y 7:

Tabla 6 - Composición de muestras de salmuera de formiato recuperadas de un casing de producción de 25Cr del pozo "A" luego de dos años de exposición a condiciones hidrotérmicas. La cantidad de descomposición es estimada sobre la base de la disminución de la concentración del formiato de cesio

Sample #	Depth [m]	Temperature		Density @ 15.6	pH	Titration				
		[°C]	[°F]			Carb. [mol/L]	Bicarb. [mol/L]	Total [mol/L]	Change from original [mol/L]	Estimated decomp. [%]
Original				2.17	10.47	0.16	0.07	0.22	0.00	0.0
1	0	5	41	2.17	10.43	0.16	0.06	0.22	-0.01	-0.1
2	1,554	65	148	2.17	10.47	0.16	0.06	0.22	-0.01	-0.1
3	1,937	80	177	2.17	10.49	0.16	0.06	0.22	-0.01	-0.1
4	2,320	96	205	2.18	10.46	0.17	0.07	0.24	0.02	0.2
5	2,704	112	233	2.18	9.97	0.17	0.18	0.35	0.13	1.3
6	3,087	128	261	2.18	9.84	0.18	0.25	0.43	0.21	2.1
7	3,470	143	290	2.19	9.73	0.23	0.32	0.55	0.33	3.3
8	3,854	153	307	2.19	9.94	0.42	0.47	0.89	0.67	6.7
9	4,237	162	324	2.19	9.88	0.45	0.51	0.96	0.74	7.4
10	4,620	171	340	2.19	9.74	0.36	0.61	0.97	0.75	7.5
11	5,000	180	357	2.19	9.68	0.36	0.69	1.05	0.83	8.3

Fuente: Manual Cabot Sección A13, 2011

Tabla 7 - Propiedades y concentraciones de carbonato / bicarbonato de muestras de salmuera de formiato de cesio que fueron recuperadas de un pozo con un casing de producción de 25Cr del pozo "A" luego de dos años de exposición a condiciones hidrotérmicas. La cantidad de descomposición fue estimada sobre la base del incremento de los niveles de carbonato / bicarbonato

Sample #	Depth [m]	Temperature		Gas ⁽¹⁾ [ppm]	Ion analysis			NMR [% wt]					Estimated de-comp. [%]
		[°C]	[°F]		Acetate (as acetic acid) [mg/l]	Oxalate [% w/v]	Cesium formate	Water	Un-known	Methanol	Citrate ⁽²⁾	Acetate	
Orig.					1,346	0.08	79.42	20.57	0.000	0.000	0.000	0.002	0.0
1	0	5	41	125	837	0.19	78.55	20.97	0.000	0.000	0.005	0.002	1.1
2	1,554	65	148	165	1,288		78.39	20.95	0.000	0.003	0.005	0.002	1.3
3	1,937	80	177	205	1,239	0.25	78.12	21.30	0.000	0.000	0.003	0.002	1.6
4	2,320	96	205	580	1,666	0.19	78.49	20.83	0.000	0.000	0.006	0.002	1.2
5	2,704	112	233	225	598	0.16	78.42	20.67	0.000	0.005	0.000	0.002	1.3
6	3,087	128	261	325	1,007	0.07	78.39	20.60	0.000	0.040	0.000	0.003	1.3
7	3,470	143	290	490	1,298	0.07	77.73	20.55	0.029	0.144	0.000	0.004	2.1
8	3,854	153	307	1,240	703	0.06	76.01	21.32	0.101	0.569	0.000	0.005	4.3
9	4,237	162	324	1,590	1,000	0.04	75.81	21.37	0.144	0.594	0.000	0.005	4.5
10	4,620	171	340	1,320	183		76.11	21.27	0.102	0.380	0.000	0.005	4.2
11	5,000	180	357	> 2,000	138	0.28	76.16	21.50	0.146	0.471	0.000	0.005	4.1

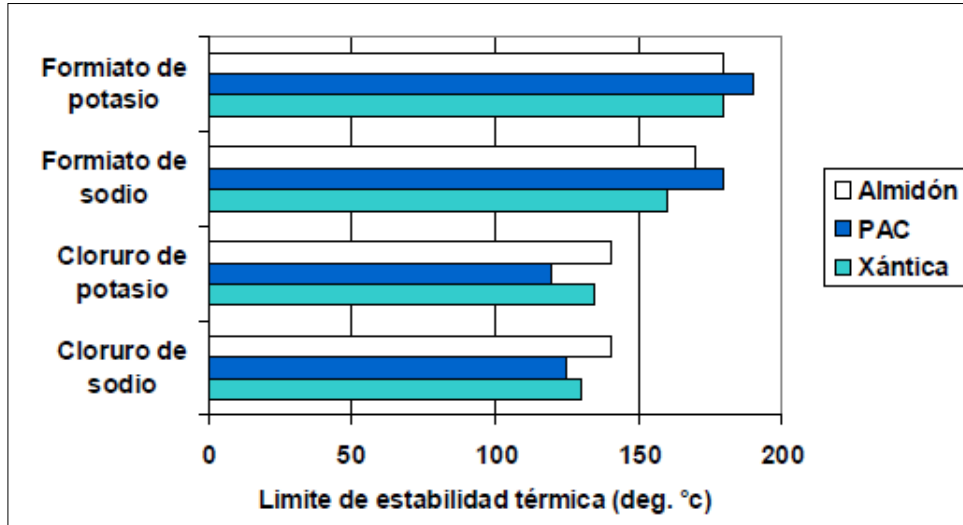
(1) Combined combustible gasses. Measured at surface with a Dräger Pac III Instrument. Background 25 ppm
 (2) Citrate that was present in the brine could have decomposed at the highest temperatures

Fuente: Manual Cabot Sección A13, 2011

Con respecto a la estabilidad térmica de las salmueras de formiatos expuestas a pozos HPTP, se puede aseverar que la descomposición de estas salmueras depende, además de la temperatura, de la presión, del pH, de la presencia de superficies catalizadoras y de la composición de la salmuera. Basándose en experiencias de laboratorio y campo se puede concluir que sólo bajo condiciones realmente extremas se pueden notar cambios significativos en salmueras de formiato tamponadas utilizadas en campo, y aun así estos cambios no afectan prácticamente las propiedades de la salmuera.

En la figura 16 se muestra una comparación entre las estabilidades térmicas de los polímeros empleados en la industria del petróleo (almidón, goma xántica y PAC) en presencia de formiatos y otras salmueras. Se observa la mayor estabilidad para los formiatos, para el formiato de sodio, el límite incrementa en un 20% con respecto a KCl y NaCl; y para el formiato de potasio, el incremento es de un 40%.

Figura 16 - Estabilidad térmica de polímeros en diferentes salmueras



Fuente: SPE 30498 Formate Brines for Drilling and Completion: State of Art, Siv. K Howard, Shell Research BV, 1995

2.3.3.8 Estabilidad de lutitas

Se realiza mediante dos mecanismos. El primero es por la reducción del flujo de fluido desde el lodo hacia la lutita debido a la relativa alta viscosidad de la retorta producido por los formiatos. El otro mecanismo es debido a que las lutitas actúan como membranas selectivas, es decir mientras menor sea la actividad del agua de la salmuera, se genera una presión osmótica que puede simular un flujo inverso de agua desde poro de la lutita; este flujo inverso reduce el flujo neto de fluido desde el lodo hacia la lutita, resultando en una hidratación más lenta.

2.3.3.9 Reciclaje

Se ha desarrollado un mecanismo para recuperar hasta un 80% de la salmuera de formiato usada como fluido de completación. El método consiste en:

- Disminuir el pH para disolver parte del carbonato de calcio que está en el sistema.

- Aumentar el pH mediante la adición de una base. Esto precipita el carbonato de calcio y aglomera los sólidos de perforación en el precipitado.
- Separar y reajustar el pH.

2.4 Aspectos de Salud, Seguridad y Medio Ambiente

Una vasta variedad de pruebas medioambientales han sido llevadas a cabo para estudiar el comportamiento de las sales de formiatos, demostrando que estas tienen perfiles toxicológicos favorables y son biodegradables. De todas las sales de formiatos, se podría decir que el formiato de cesio es la más tóxica, sin embargo presenta niveles de toxicidad menores a las del bromuro de zinc ($ZnBr_2$), que es la salmuera de haluro de densidad similar a la del formiato de cesio.

2.4.1 Toxicidad

Las sales de formiatos presentan ventajas significativas relacionadas a irritación de ojos y sensibilidad a la piel por sobre otras sales. En las tablas 8 y 9 se muestran los niveles de toxicidad para mamíferos del formiato de potasio y cesio, y bromuro de calcio y zinc, respectivamente.

Tabla 8 - Mutagenicidad y toxicología a mamíferos de salmueras de formiato

Item	Formiato de potasio	Formiato de cesio
Mutagenicidad (in vitro bacterial)	No determinado	No mutagénico (salmonela typhimurium)
Clastogenicity (in vitro bacterial)	No determinado	No clastogénico (linfocitos humanos)
Toxicidad oral	Ratón LD ₅₀ =550 mg/Kg (no tóxico)	Rata LD ₅₀ =1780 mg/Kg (Dañino)
Toxicidad dérmica	No determinado	Conejo LD ₅₀ >2000 mg/Kg (no tóxico)
Irritación de ojos	Moderado	Moderado
Irritación de la piel	Baja	Baja

Fuente: IPTC 11222, "Reach & the HSE case for Formate Brines, 2007

Tabla 9 - Mutagenicidad y toxicología a mamíferos de salmueras de bromuro

Item	Bromuro de Calcio	Bromuro de Zinc
Mutagenicidad (in vitro bacterial)	No mutagénica	No determinado
Clastogenicity (in vitro bacterial)	No determinado	No determinado
Toxicidad oral	Rata LD ₅₀ =2447 mg/Kg Rata LD ₅₀ =4000 mg/Kg (no tóxico)	Rata LD ₅₀ =1470 mg/Kg (Dañino)
Toxicidad dérmica	Ratón LD ₅₀ =740 mg/Kg interperitoneal Ratón LD ₅₀ =1580 mg/Kg subcutánea	Corrosivo – no se puede probar
Irritación de ojos	Severo	Extremo (causa quemaduras)
Irritación de la piel	Moderado	Extremo (causa quemaduras)

Fuente: IPTC 11222, "Reach & the HSE case for Formate Brines, 2007

2.4.2 Biodegradabilidad

Debido a que el ión formiato es orgánico, se requiere que antes de disponer de las salmueras de formiato, estas deben de pasar la prueba de degradación. La prueba reconocida actualmente para los formiatos es la prueba de biodegradabilidad de los 28 días, que se realiza en laboratorio bajo condiciones aeróbicas.

Shell Research ha llevado a cabo varios estudios de biodegradabilidad aeróbica en sales de formiato (Howard et al., 1996).

En la tabla 10 se muestran los resultados de la prueba 301D (prueba de botella cerrada), realizada en el Huntingdon Research Centre, Inglaterra. En las tablas 11 y 12 se muestran los resultados de las pruebas DQO, DBO5 y 301 E (prueba de filtrado OECD modificada) en el formiato de potasio y sodio, estudios realizados para Shell Research en Acer Environmental. De este estudio podría concluirse que las salmueras de formiato se biodegradan fácilmente y todas aprueban el “Criterio de Ventana de tiempo”, es decir, sustancias que alcanzan una biodegradación del 60% deben hacerlo dentro de los diez días de haber alcanzado el nivel del 10%.

DTeO: Demanda teórica de oxígeno

DQO: Demanda química de oxígeno

DBO: Demanda bioquímica de oxígeno. Mide la demanda de oxígeno de una solución acuosa cuando se expone al oxígeno. El oxígeno es consumido por las bacterias inoculadas en la celda de prueba, siendo por lo tanto esta prueba un indicativo de la demanda de oxígeno de una sustancia en su ambiente natural.

Tabla 10 - Biodegradabilidad disponible, "Prueba de botella cerrada, 301D"

Prueba	Formiato de sodio (16 mg/L)	Formiato de potasio (18 mg/L)	Monohidrato de formiato de cesio (45 mg/L)
DBO₂₈ [mg O₂/L]	3.85	3.15	3.35
Demanda teórica de oxígeno (DTeO) ¹⁾ [mg O₂/L]	3.76	3.42	4.05
Porcentaje de biodegradación (28 días) [%]	102	92	83
"Criterio de ventana de tiempo" ²⁾	Aprobado	Aprobado	Aprobado

1) Calculado como DTeO (benzoato de sodio) x conc. (benzoato de sodio) + DTeO (formiato) x conc. (formiato).

2) "Criterio de ventana de tiempo": las sustancias que alcanzan una biodegradación del 60% deben hacerlo dentro de los diez días de haber alcanzado el nivel del 10%

Fuente: Manual Cabot, Sección A12, 2011

Tabla 11 - Valores DQO y DBO₅ para formiato de sodio y potasio

Prueba	Formiato de sodio (16 mg/L)	Formiato de potasio (18 mg/L)
DQO [mg/L = mg/g] (muestra de 1000 mg/L)	112	93
DBO₅ [mg/g] (muestra de 50 mg/L)	4	8

Fuente: Manual Cabot Sección A12, 2011

Tabla 12 - Biodegradabilidad disponible, "Prueba de filtrado OECD modificada 301E"

Prueba	Formiato de sodio		Formiato de potasio	
	11.8 mg/L	31.2 mg/L	11.7 mg/L	30.4 mg/L
Biodegradación (7 días) [%]	13	6	17	6
Biodegradación (14 días) [%]	89	92	92	94
Biodegradación (21 días) [%]	91	94	90	92
Biodegradación (27 días) [%]	81	90	75	89
Biodegradación (28 días) [%]	90	88	80	89

Fuente: Manual Cabot Sección A12, 2011

Los formiatos son biodegradables (cuando están diluidos), y por tanto, medioambientalmente aceptables. Sin embargo cuando se les utiliza en concentraciones bajas como fluidos de completación o packer es importante que la concentración de formiato sea lo suficientemente alta como para inhibir el crecimiento de bacterias; por lo tanto se han determinado los niveles de formiato para inhibir el crecimiento de ambas, la bacteria aeróbica y la bacteria anaeróbica reductora de sulfato. La concentración crítica es aproximadamente 6.8 %w, lo que corresponde a una salmuera de 1.04 SG, es decir salmueras de formiato por encima de este valor no ocasionarán problemas de crecimiento de microbios.

2.4.3 Nivel de contaminación en comparación con otras salmueras

El formiato de sodio y casi en todos los casos el formiato de potasio se pueden categorizar como “no tóxico”; se ha demostrado en pruebas realizadas a cloruro y acetato de potasio, que el ión potasio es el que más contribuye a la toxicidad y no el ión formiato (Siv. K Howard et al., 1995). El formiato de cesio, se puede categorizar principalmente como “no tóxico” y “prácticamente no tóxico”. Por otro lado el bromuro de zinc es considerado como “altamente y moderadamente tóxico”. En las tablas 13 y 14 se muestran una comparación entre la toxicidad oral en algunas especies para salmueras de formiatos y otras sales.

Tabla 13 - Toxicidad oral aguda de sales de formiato y otras sales

Salt	Rat LD ₅₀ [mg/kg]	Mouse LD ₅₀ [mg/kg]	Unknown LD ₅₀ [mg/kg]
<i>SODIUM FORMATE</i>		11 200	
Sodium chloride	3 000	4 000	
Sodium bromide	3 500	7 000	
Sodium carbonate	4 090	6 600	
<i>POTASSIUM FORMATE</i>		5 500	
Potassium acetate	3 250		
Potassium chloride	2 600	1 500	
Potassium carbonate	1 870	2 570	
<i>CAESIUM FORMATE</i>	*200 - 2 000		
Caesium chloride	2 600	2 306	
Caesium nitrate	2 390	2 300	
Caesium carbonate	2 333	2 170	
Caesium sulphate	2 830	3 180	
<i>CALSIUM FORMATE</i>	2 650	1 920	
Calcium chloride	1 000	1 940	
Calcium bromide			4 068
Calcium carbonate	6 450		7 340
Zinc bromide			1 000

Fuente: SPE 30498 Formate Brines for Drilling and Completion: State of Art, Siv. K Howard, Shell Research BV, 1995

Tabla 14 - Toxicidad acuática aguda y la actividad de especies marinas

Species	Test type	Type species	NaCOOH	HCOOH	KCl	KCH ₂ COOH	CsCOOH.H ₂ O	ZnBr ₂
Brown Shrimp (<i>Crangon crangon</i>)	LC ₅₀ 96 h	s.w.shrimp	6 200	1 300	1 000	1 800	91	
Juvenile turbot (<i>Scophthalmus maximus</i>)	LC ₅₀ 96 h	s.w..fish	6 100	1 700	1 800	1 900	260	
Larval turbot (<i>Scophthalmus maximus</i>)	LC ₅₀ 48 h	s.w. larval fish					1 400	7.6
Rainbow trout (<i>Oncorhynchus mykiss</i>)	LC ₅₀ 96 h	f.w. fish	>10 000	3 500	4 100	5 100	2 100	
* <i>Acartia tonsa</i> (<i>Dana</i>)	EC ₅₀ 48 h	s.w. calanoid copepod	3 900	300			340	1.7
<i>Daphnia magna</i> (Straus)	EC ₅₀ 48 h	f.w. crustacean	>1 000	540			35	6.4
Oyster embryo <i>Crassostrea gigas</i>	EC ₅₀ 24 h	s.w. oyster embryos					1 200	0.33
* <i>Skeletonema costatum</i>	E _h C ₅₀ 72 h	s.w. algae	1 600	3 400			1 000	0.32
<i>Scenedesmus subspicatus</i>	E _b C ₅₀ 72 h	f.w. algae	>1 000	>1 000			1.6	
<i>Raphidocelis subcapitata</i>	E _b C ₅₀ 72 h	f.w. algae					2.0	0.41

* PARCOM recommended species s.w. = seawater f.w. = freshwater

Fuente: SPE 30498 Formate Brines for Drilling and Completion: State of Art, Siv. K Howard, Shell Research BV, 1995

2.5 Marco Legal

En el año 2008 el Gobierno del Estado Peruano promulgó el Decreto Supremo N° 037-2008-PCM, el mismo que establece los límites máximos permisibles (LMP) de efluentes líquidos para el sector hidrocarburos. El artículo N° 1 de este decreto establece que el LMP para cloruros es de 500 mg/l y para cloro residual, 0,2 mg/l. En otro acápite, artículo N°4, se señala también que para el cumplimiento de los límites establecidos en el artículo N°1 no está permitida la dilución del efluente antes de su descarga.

En la tabla 15 se muestran los límites máximos permisibles de efluentes líquidos para el subsector hidrocarburos.

Tabla 15 - Límites Máximos Permisibles de Efluentes Líquidos para el Subsector Hidrocarburos

Parámetro regulado	Límites máximos permisibles(mg/l)- concentraciones en cualquier momento
Hidrocarburos totales de petróleo (TPH)	20
Cloruro	500 (ríos y lagos) 2000 (estuarios)
Cromo hexavalente	0.1
Cromo total	0.5
Mercurio	0.02
Cadmio	0.1
Arsénico	0.2
Fenoles para efluentes de refinerías FCC	0.5
Sulfuros para efluentes de refinería	1
Demanda bioquímica de oxígeno	50
Demanda química de oxígeno	250
Cloro residual	0.2
Nitrógeno amoniacal	40
Coliformes totales	< 1000
Coliformes fecales	<400
Fósforo	2
Bario	5
pH	6-9
Aceites de grasa	20
Plomo	0.1
Incremento de temperatura	<3°C

Fuente: D.S. 037-2008-PCM, 2008

También en el 2008, se publicó el Decreto Supremo del Ministerio del Ambiente, en el cual se aprueban los estándares nacionales de calidad ambiental para el agua. En la tabla 16 se muestran los estándares indicados para calidad ambiental para el agua para la conservación del ambiente acuático.

Tabla 16 – Conservación del ambiente acuático

PARÁMETROS	UNIDADES	LAGUNAS Y LAGOS	RIOS			ECOSISTEMAS MARINO COSTEROS	
			COSTA Y SIERRA	SELVA		ESTUARIOS	MARINOS
FISICOS Y QUIMICOS							
Aceites y grasas	mg/L	Ausencia de película visible	Ausencia de película visible	Ausencia de película visible	1	1	
Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO5)	mg/L	<5	<10	<10	15	10	
Nitrógeno Amoniacal	mg/L	<0,02	0,02	0,05	0,05	0,08	
Temperatura	Celsius					delta 3 °C	
Oxígeno Disuelto	mg/L	≥5	≥5	≥5	≥4	≥4	
pH	unidad	6,5-8,5	6,5-8,5		6,8-8,5	6,8 - 8,5	
Sólidos Disueltos Totales	mg/L	500	500	500	500		
Sólidos Suspensivos Totales	mg/L	≤25	≤25 - 100	≤25 - 400	≤25-100	30,00	
INORGÁNICOS							
Arsénico	mg/L	0,01	0,05	0,05	0,05	0,05	
Bario	mg/L	0,7	0,7	1	1	-----	
Cadmio	mg/L	0,004	0,004	0,004	0,005	0,005	
Cianuro Libre	mg/L	0,022	0,022	0,022	0,022	-----	
Clorofila A	mg/L	10	-----	-----	-----	-----	
Cobre	mg/L	0,02	0,02	0,02	0,05	0,05	
Cromo VI	mg/L	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	
Fenoles	mg/L	0,001	0,001	0,001	0,001		
Fosfatos Total	mg/L	0,4	0,5	0,5	0,5	0,031 - 0,093	
Hidrocarburos de Petróleo Aromáticos Totales	Ausente				Ausente	Ausente	
Mercurio	mg/L	0,0001	0,0001	0,0001	0,001	0,0001	
Nitratos (N-NO3)	mg/L	5	10	10	10	0,07 - 0,28	
INORGÁNICOS							
Nitrógeno Total	mg/L	1,6	1,6		-----	-----	
Níquel	mg/L	0,025	0,025	0,025	0,002	0,0082	
Plomo	mg/L	0,001	0,001	0,001	0,0081	0,0081	
Silicatos	mg/L	-----	-----	-----	-----	0,14-0,7	
Sulfuro de Hidrógeno (H2S indisoluble)	mg/L	0,002	0,002	0,002	0,002	0,06	
Zinc	mg/L	0,03	0,03	0,3	0,03	0,081	
MICROBIOLÓGICOS							
Coliformes Termotolerantes	(NMP/100mL)	1 000	2 000		1 000	≤30	
Coliformes Totales	(NMP/100mL)	2 000	3 000		2 000		

NOTA : Aquellos parámetros que no tienen valor asignado se debe reportar cuando se dispone de análisis
Dureza: Medir "dureza" del agua muestreada para contribuir en la interpretación de los datos (método/técnica recomendada: APHA-AWWA-WPCF 2340C)
Nitrógeno total: Equivalente a la suma del nitrógeno Kjeldahl total (Nitrógeno orgánico y amoniacal), nitrógeno en forma de nitrato y nitrógeno en forma de nitrito (NO)
Amonio: Como NH3 no ionizado
NMP/100 mL: Número más probable de 100 mL
Ausente: No deben estar presentes a concentraciones que sean detectables por olor, que afecten a los organismos acuáticos comestibles, que puedan formar depósitos de sedimentos en las orillas o en el fondo, que puedan ser detectados como películas visibles en la superficie o que sean nocivos a los organismos acuáticos presentes.

Fuente: D.S. 002-2008-MINAM, 2008

CAPÍTULO 3

HIPÓTESIS, VARIABLES Y OBJETIVOS

3.1 Hipótesis

La composición, propiedades, y aplicación de las salmueras de formiatos como fluido de completación, comparadas con las salmueras de haluros, pueden reemplazar a estas sin que las propiedades del fluido de completación se vean mermadas.

3.2 Variables

Variables de salud, seguridad y medio ambiente, corrosión, factor económico.

3.3 Objetivo general

Corroborar a través de los resultados, que el reemplazo de salmueras de haluros por salmueras de formiatos como fluidos de completación en los pozos de desarrollo y exploratorios del bloque 57, reduce el impacto ambiental, disminuye la corrosión de equipos y tubulares, y no afecta en mayor medida el daño de la formación.

3.4 Objetivo específico

- Demostrar que para la perforación de un pozo exploratorio en la selva peruana, la opción de utilizar sales de formiatos como fluido de completación, no tiene un impacto significativo en el costo del pozo.

3.5 Matriz de consistencia

Tabla 17 – Matriz de consistencia

FORMULACIÓN DEL PROBLEMA	OBJETIVOS	HIPÓTESIS	OPERACIONALIZACIÓN DE LAS VARIABLES		MÉTODO
			VARIABLE	INDICADOR	
¿Cuál es la viabilidad y beneficios de utilizar como fluido de completación Formiato de Sodio en vez de Cloruro de Calcio en pozos de Desarrollo y Exploratorio del Bloque 57?	Objetivo General:	La composición, propiedades, y aplicación de las salmueras de formiatos como fluido de completación, comparadas con las salmueras de haluros, pueden reemplazar a estas sin que las propiedades del fluido de completación se vean mermadas.	Costo	Costo total de pozo y costo de fluido de completación.	TIPO DE ESTUDIO: - Explicativo - Comparativo
	Objetivo Específico:				
	1. Corroborar que el reemplazo de salmueras de haluros por salmueras de formiatos como fluidos de completación en los pozos de desarrollo y exploratorios del bloque 57, reduce el impacto ambiental, disminuye la corrosión de equipos y tubulares, y no afecta en mayor medida el daño de la formación.				
	2. Demostrar que el uso de sales de formiatos, no impacta significativamente los costos del pozo.				

Fuente: Elaboración propia

CAPÍTULO 4

MATERIALES Y MÉTODOS

4.1 Materiales

4.1.1 Características de los fluidos de completación empleados

Los materiales utilizados durante la operación de completación de los pozos descritos en esta tesis han sido: Formiato de sodio (Salmuera orgánica) y Cloruro de calcio (salmuera inorgánica), esta última solo usada una vez en el pozo K1XST, para mayor información acerca de composición y propiedades ver capítulo 2 apartado 2; y para referencia de volúmenes y costos véase capítulo 6.

4.1.2 Otros datos empleados

- Información de pozos vecinos (pozos lote 88, lote 56)
- Reportes de operaciones de pozos Sagari 4XD, Kinteroni 2DST, Kinteroni 3D
- Reportes diarios de fluidos de perforación, completación y post mortem de los pozos Sagari 4XD, Kinteroni 2DST, Kinteroni 3D
- Reportes de costos Repsol de los pozos Sagari 4XD, Kinteroni 2DST y Kinteroni 3D.

4.2 Métodos

El método a emplear es explicativo, debido a que no se manipularán deliberadamente variables, sólo se realizarán comparaciones, y un estudio económico.

A continuación se enumeran todos los pasos que se hicieron para realizar la presente Tesis de grado:

- Revisar normativa Peruana (Decreto Supremo N° 037-2008-PCM (Presidencia del Consejo de Ministros) con respecto a parámetros de

efluentes de operaciones de hidrocarburos a ser dispuestos en cuerpos receptores (rios) e identificar problema, el cual es motivo de la Tesis.

- Buscar y revisar bibliografía, casos históricos de uso de Formiato de Sodio como fluido de completación.
- Análisis y/o comparación de las propiedades (corrosión, retorno de la permeabilidad, toxicidad, biodegradabilidad, etc.) entre la salmuera inorgánica y salmuera orgánica.
- Recopilación de datos petrofísicos de los reservorios de los pozos del lote 57 (Kinteroni 1XST, Kinteroni 2DST, Kinteroni 3D y Sagari 4XD).
- Recopilación de información operativa de los pozos del lote 57 (Kinteroni 1XST, Kinteroni 2DST, Kinteroni 3D y Sagari 4XD).
- Recopilación de resultados reales de los pozos del lote 57 (Kinteroni 1XST, Kinteroni 2DST, Kinteroni 3D y Sagari 4XD).
- Comparación de costos reales totales de los pozos del lote 57 y costos de disposición del fluido de completación (salmuera inorgánica en Kinteroni 1XST y salmuera orgánica en Kinteroni 2DST, Kinteroni 3D y Sagari 4XD).
- Comparación de daños de formación y productividad entre el pozo Kinteroni 1XST y Kinteroni 2DST, Kinteroni 3D, Sagari 4XD.

A continuación como parte de los métodos utilizados se muestra la operación de completación detallada:

4.2.1 Operación completación pozo Kinteroni 57-29-1XST

Este pozo fue perforado y abandonado temporalmente en 2007, el fluido empleado en la fase de testing fue salmuera de cloruro de calcio (CaCl_2).

En la fase de completación (2011) se filtraron 350 bbl de cloruro de calcio, quedando en 20 NTU. Se realizó limpieza del pozo dejando CaCl_2 de 12 NTU en el liner 7". Se acondicionó 200 barriles de salmuera de formiato de sodio (2NTU), adicionó anticorrosivo, biocida y secuestrante de oxígeno, se dejó este fluido como fluido de empaque.

4.2.2 Operación completación pozo Kinteroni 57-29-2D

El volumen utilizado de salmuera Formiato de Sodio durante la operación de completación fue 1220 bbl, se filtró previamente hasta obtener 8 NTU de turbidez, 0% TSS, 0 mg/lit hierro.

El desplazamiento del lodo por el formiato se hizo con 1000 BIs de formiato de sodio de 10 NTUs promedio. Se acondicionó un circuito cerrado, para limpiar el pozo cuando se tenga circulación, antes de enviarla nuevamente a la succión de la bomba, con valores < de 10 NTU. Se incrementó el uso de cartuchos por trabajar con una sola unidad de filtración.

Para evitar ensuciar el formiato y eliminar solidos adheridos a la tubería de revestimiento, se desplazó con 4 BPM y se usó el siguiente tren de píldoras: píldora viscosa 60 bbl (agua + agente viscosificante), píldora alcalina 40 bbl (agua +soda caustica), agente tenso activo 61 bbl (agua + Safe T Picle, Safe Surf O, Safe Surf W), 1000 bbl Salmuera de Formiato de Sodio de 9.2 ppg @ 8 NTU. Se hicieron simulaciones para determinar los parámetros y conseguir un flujo turbulento para la limpieza adecuada del hoyo. Luego que los fluidos de desplazamiento salieron, se observó un rápido cambio en la turbidez de la salmuera. Se descartaron 40 bbl por exceso de contaminación y cuando se tuvo un valor < de 50 NTU, se detuvo circulación para una limpieza adicional en zarandas y canalizar el fluido hacia circuito cerrado de limpieza de salmuera en superficie. Se continúa circulando y se detuvo el proceso cuando se observó 8 NTU en la entrada y 18 NTU en la salida.

Al bajar la tubería de 3 ½" y circular el pozo se observó valores altos de turbidez de hasta 470 NTU y con Fe^+ de 100 mg/lit, debido al contenido de

óxidos en la tubería, por un almacenamiento. Debido a esto se solicitó circular con el mínimo caudal posible, que permita una adecuada limpieza de la salmuera. Este caudal fue de 1.5 bpm, esto se presentó en dos corridas de esta tubería. Con este procedimiento se mantuvo la succión con una turbidez menor de 10 NTU.

Luego de probar la formación LOWER NOI, y circular a través de la válvula IRDV, se observa fluido con 70 NTU, que es pasado por la Unidad de Filtración para bajar el valor a menos de 25 NTU. Al desanclar el packer y circular, se observa presencia de crudo en retorno, lo que contribuyó a ensuciar la salmuera y aumentar el consumo de cartuchos.

Se limpia el formiato, eliminando las trazas de crudo, con paños absorbentes y luego se filtra el remante hasta valores < de 10 NTU. Un total de 300 bbl de dilución de formiato de sodio en proporción 74:1 (74 bbl de agua de río por cada barril de formiato).

4.2.3 Operación completación pozo Kinteroni 57-29-3D

Se filtró 1470 bbl de formiato de sodio, quedando con una turbidez final de 10 NTU. Se bombearon 4 píldoras espaciadoras antes del desplazamiento con formiato de sodio de acuerdo a la siguiente programación: 60 bbl de píldora viscosa, 40 bbl de píldora alcalina, 60 bbl de píldora surfactante y 60 bbl de píldora viscosa.

Desplazó lodo de 9.5 ppg por formiato de sodio de 9.1ppg y se decidió parar el bombeo para limpieza total en el sistema.

Se circuló para homogenizar el fluido de completación, usando la unidad de filtración. Se filtraron 1700 bbl de formiato en circuito cerrado para limpiar el pozo retornando de pozo con 18 NTU e ingresando con 15 NTU del tanque de reserva.

Se filtraron 270 bbl de Formiato para usarlo como fluido de empaque, cuya dilución esta en proporción 74:1.

4.2.4 Operación completación pozo Sagari 4XD

El fluido usado como fluido de empaque fue el formiato de sodio, preparado con un peso de 8.7 ppg y distribuida en tanques del taladro y tanques cilíndricos debidamente lavados e inspeccionados para evitar la contaminación de la salmuera.

Tabla 18 – Propiedades fluido de empaque Sagari 4XD

Tipo de salmuera	Sal	Densidad (ppg)	TSS	NTU	TCT
Completación	Formiato de Sodio	8.7	<0.05%	5	-
Empaque	Formiato de Sodio	8.7	<0.05%	<10	-

Fuente: Elaboración propia

Antes del desplazamiento con el Tubing hasta a 10225 pies se circuló 3 fondos arriba @ 320 gpm se bombeo 40 bbl píldora viscosa acarreando gran cantidad del anticorrosivo.

Total de salmuera filtrada 1020 bbl de 8.7 ppg almacenada con NTU: 5, Contenido de Fe+ = 10 mgs/lt, TSS: 0%, pH: 10.5.

Los volúmenes de salmuera fueron distribuidos:

Volumen de Salmuera de NaCOOH: 1020 bbl (8.7 ppg)

Tanques de Reserva: 360 bbl

Tanques Cilíndricos: 660 bbl

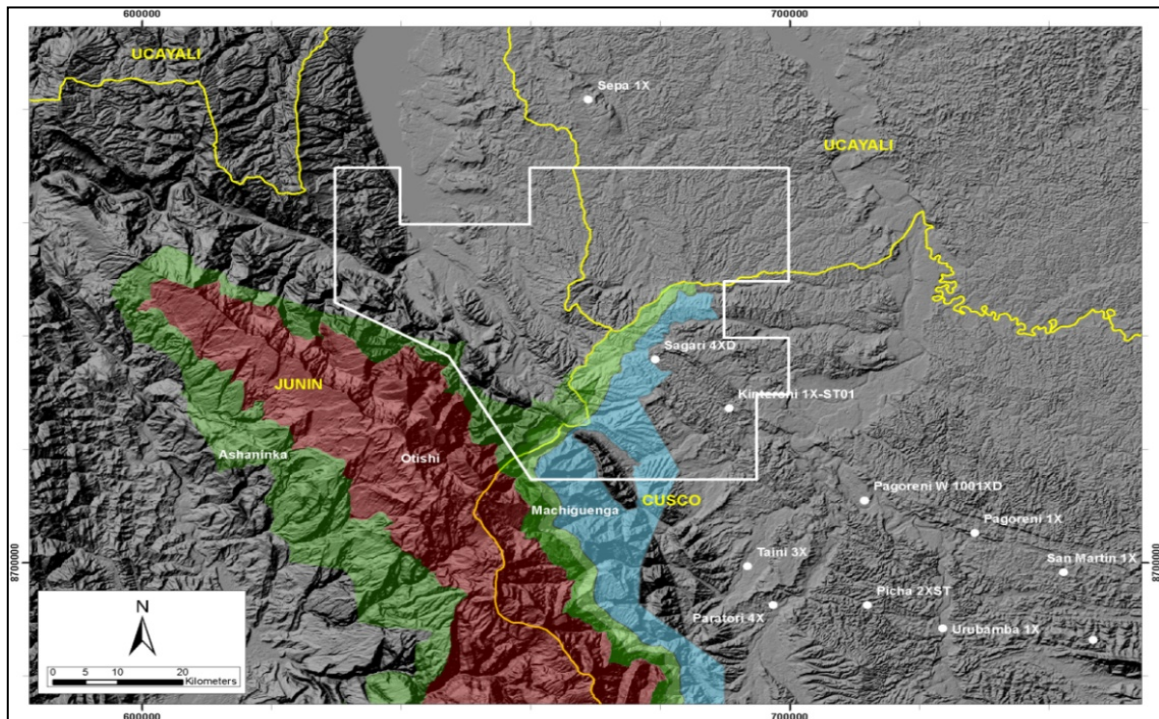
El desplazamiento del volumen del pozo fue recibido en tanque de succión y enviado continuamente con bomba centrífuga a tanques australianos para su posterior tratamiento. Se inició el desplazamiento con un caudal de bombeo de 250 gpm y se mantuvo este régimen durante todo el desplazamiento.

CAPÍTULO 5 DESCRIPCIÓN Y CARACTERÍSTICAS DEL YACIMIENTO (OBJETIVOS PRIMARIOS) DEL LOTE 57

5.1 Ubicación geográfica del Lote 57

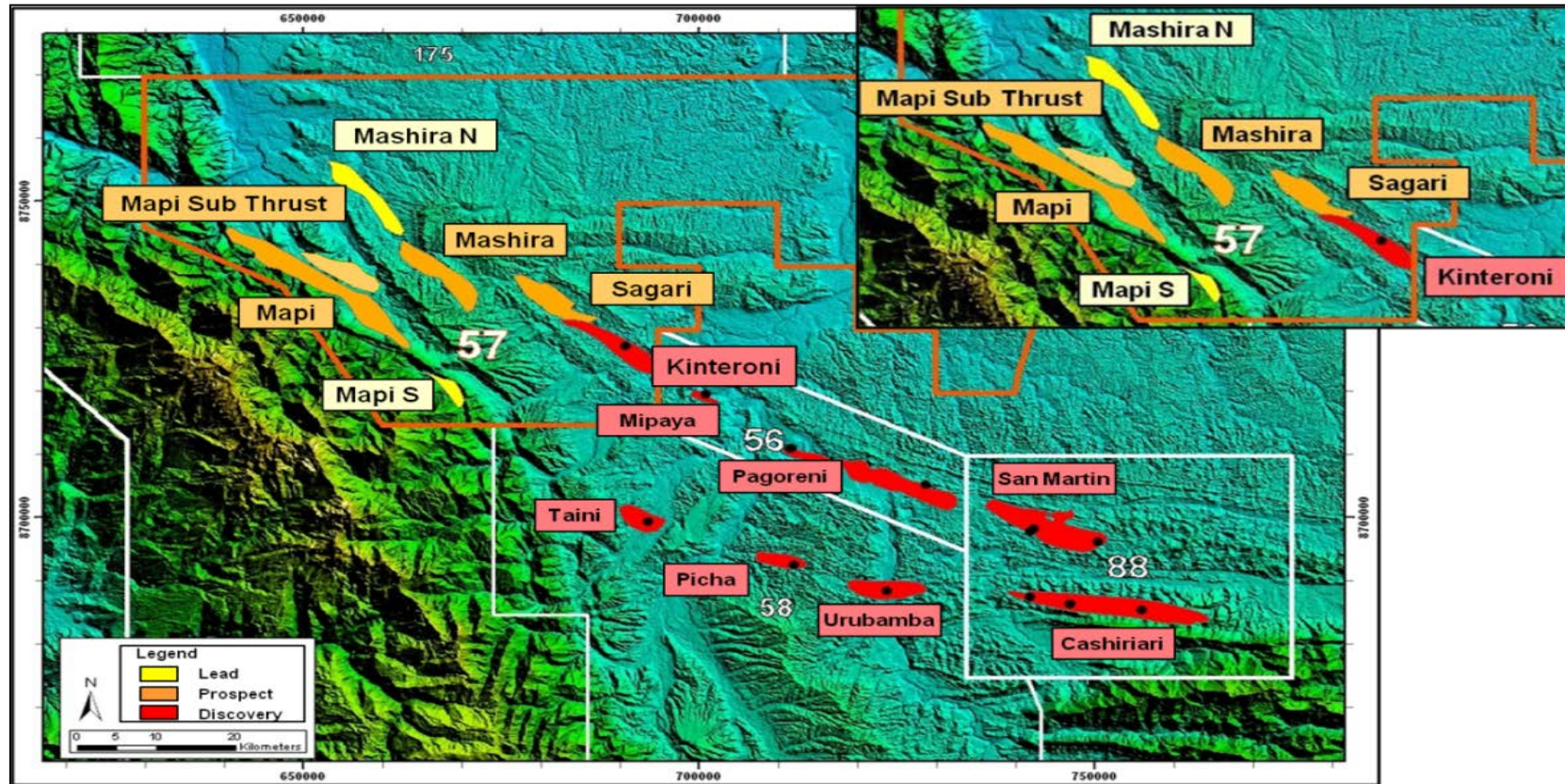
El Lote 57 se ubica en la vertiente oriental de la Cordillera de los Andes, entre los valles del Rio Tambo y del rio Urubamba, provincias de Satipo de la Región Junin, Atalaya de la Región Ucayali, y La Convención de la Región Cusco.

Figura 17 – Ubicación del Lote 57



Fuente: Repsol

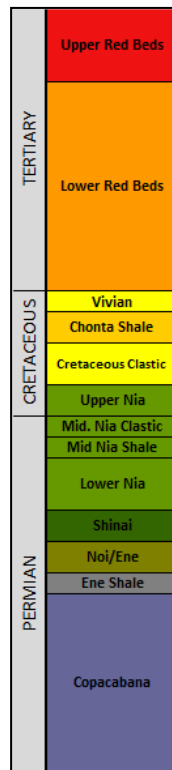
Figura 18 – Estructuras del Lotes 57; 56; 58 y 88



Fuente: Repsol

5.2 Columna estratigráfica

Figura 19 - La columna estratigráfica mostrada previamente es una representación genera de los pozos del lote 57



Fuente: Repsol

5.3 Descripción de la litología

La sección estratigráfica de los pozos perforados en el Lote 57 está compuesta de formaciones geológicas pertenecientes a rocas del Terciario, Cretáceo y Paleozoico, la descripción de cada una de estas secuencias está descrita a continuación:

Grupo Ipururo - Capas Rojas Superiores (0' – 3289' TVD)

Esta unidad está dividida en dos intervalos; la parte superior consta mayormente de areniscas conglomeráticas intercaladas con lodolitas y limolitas, ocasionalmente con calizas y trazas de carbón; la parte inferior consiste de areniscas de grano medio a fino intercaladas con lodolitas y limolitas.

La arenisca conglomerática es muy friable en su parte superior y va gradando a moderadamente consolidado hacia la base. Muestra pequeñas capas de carbón y nódulos calcáreos.

Las areniscas son gris marrones, marrón oscuro amarillentas y marrón rojizas, de grano fino a medio. Consisten de granos de cuarzo hialino, translúcidos, subredondeado a subangular con algunos fragmentos líticos oscuros, matriz argilácea y ligera cementación calcárea.

Las lodolitas son marrones, ocasionalmente limosas, suaves a moderadamente firmes, solubles y reactivas, localmente presentan inclusiones de nódulos calcáreos, suaves a moderadamente firmes. También existen limolitas marrón rojizas, localmente calcáreas, suaves a firmes.

Grupo Huayabamba–Capas Rojas Inferiores (3289’–7430’ TVD)

Esta unidad es predominantemente arcillosa, consiste de lodolitas marrón rojizas a gris rojizas, lodolitas limosas y limolitas intercaladas con algunos niveles delgados de arenisca fina a muy fina.

Las lodolitas son predominantemente marrón rojizas, pero en su parte media y en la base van mostrándose gris verdosa, amarillenta y en tonos púrpuras. Las arcillas son muy reactivas, suaves, jabonosas y plásticas, alternando con niveles moderadamente firmes, más compactos y menos reactivos en los intervalos más profundos. Las limolitas aparecen en niveles muy delgados gradando generalmente a areniscas muy finas. Se espera la presencia de anhidrita probablemente como nódulos o concreciones. Debido a su naturaleza arcillosa este intervalo presenta el efecto “gumbo” en algunos pozos vecinos provocando el embolamiento de la broca y estabilizadores del BHA.

Formación Vivian (7430' – 7607' TVD)

En los pozos del área se pueden distinguir tres unidades en esta Fm., están compuestas mayormente por areniscas con estratificación cruzada interpretada como depósitos pertenecientes a canales de marea.

La unidad superior está compuesta de areniscas cuarzosas intercaladas con niveles arcillosos. Las areniscas son blancas, finas a muy finas, bien seleccionadas, gradando hacia la base de la unidad a una arenisca de grano grueso a ocasionalmente muy grueso, contiene localmente matriz arcillosa blanca y ligeramente silíceas, los granos de arena se muestran mayormente sueltas en las muestras de ripios debido a los procesos de perforación.

La unidad media está caracterizada por el incremento del contenido arcilloso, con presencia de lodolitas púrpuras y lodolitas limosas gris oscuras.

La unidad inferior es definida por areniscas cuarzosas, blancas, de grano fino a medio, con escaso contenido de matriz arcillosa. Esta unidad presenta buena porosidad y permeabilidad.

Formación Chonta (7607' – 8223' TVD)

Miembro Chonta Superior

Este miembro está principalmente constituido por lutitas marinas gris oscuras, son localmente micromicáceas, frágil, sub-fisibles, laminares y presentan fracturas astillosas. Algunas intercalaciones de calizas y areniscas se presentan hacia la base de esta unidad.

Miembro Chonta Inferior

Debajo del paquete de lutitas marinas aparecen depósitos de areniscas correspondientes a ambientes de facies costeras, con presencia de calizas masivas indicando la entrada a este miembro. Esta caliza es gris clara en parte

dolomitizada, localmente presenta venas de calcita, es moderadamente firme a firme. Debajo de los niveles calcáreos esta unidad presenta intercalaciones de areniscas, lutitas, lodolitas marrón rojizas y en menor cantidad limolitas.

Las areniscas son generalmente gris muy claras, gris blanquecina a gris naranja, muy fina a fina, bien seleccionada, con granos de cuarzo hialino, ocasionalmente fragmentos líticos oscuros, contiene matriz argilácea y ligero cemento calcáreo, moderadamente consolidada mostrando regular porosidad visual.

Miembro Chonta Basal

Esta unidad está representada por lodolitas limosas intercaladas con areniscas. Las lodolitas limosas son marrones y ocasionalmente gris claros, terrosos, ligeramente calcáreos.

Las areniscas son marrón pálido rojizas y gris verdosas, muy finas, bien seleccionadas, compuesta por cuarzo y fragmentos líticos marrón y verde oscuro, en parte posee abundante matriz argilácea, localmente abundante cemento calcáreo, moderadamente consolidada a friable, regular porosidad visual.

Formación Nia (8223' – 8907' TVD)

Miembro Nia Superior (8223' – 8458' TVD)

En este miembro se pueden distinguir dos unidades, la unidad superior está compuesta por areniscas feldespáticas de color marrón rojizo pálido, de granos de cuarzo muy fino a fino, en partes de grano medio, subredondeada a subangular, bien seleccionada, con ligera matriz argilácea y localmente cemento calcáreo. Son moderadamente consolidadas a friables, tiene muy buena porosidad visual.

La parte inferior de este miembro está compuesto de areniscas de colores rojo pálido a marrón rojizo pálido, de granulometría fina a media, ocasionalmente grueso a conglomerático, con moderada a pobre selección, con escasa matriz argilácea, cemento silíceo y calcáreo.

Miembro Medio (8458' –8605' TVD)

Este intervalo es predominantemente pelítico. Está compuesta por lodositas marrón –rojizo pálido a gris verdosas, presenta algunos niveles de calizas dolomitizada.

Miembro Nia Inferior (8605' – 8907' TVD)

Este miembro está compuesto de areniscas eólicas marrón rojizas a anaranjadas, de grano fino a muy fino, en menor cantidad medio, ocasionalmente grano grueso, redondeado a subangular, en parte con abundante matriz argilácea y algo de cemento silíceo y calcáreo. Son consolidadas a friables, muestran de buena a pobre porosidad visual.

Formación Shinai (8907' – 9445' TVD)

Esta formación consiste de intercalaciones de dolomitas limosas, lodolitas limosas y lodolitas, depositados en un ambiente marino restringido. Las dolomitas son rojo pálido, rosado grisáceo y también puede presentar colores gris oscuro y marrón claro; son ocasionalmente microcristalinos, en parte argilácea, con presencia de venas de calcita; se presentan moderadamente duras, compactas y predominantemente apretadas. Estas dolomitas comúnmente gradan a dolomita limosa de color rojo grisáceo.

La presencia de chert rojo grisáceo (probablemente como nódulos) es abundante. Esto ocurre en muestras de ripios en fragmentos angulosos muy duros con bordes afilados. El chert está asociado con la predominancia de las dolomitas. La parte basal de esta Fm. está compuesta por lodolitas limosas de color gris oscuro.

Formación Ene (9445' – 9876' TVD)

En su parte superior está compuesta por areniscas gris anaranjadas, de granulometría fina, bien seleccionada, de grano subangular a subredondeado, con cemento dolomítico.

La parte inferior está compuesta por areniscas de grano fino a medio, intercalada con areniscas dolomitizadas de grano muy fino. La base de esta formación está constituida por un nivel de lodolita carbonosa.

Formación Copacabana (9876' – 10075' TVD)

Este intervalo corresponde a un depósito carbonatado predominantemente de calizas tipo mudstone parcialmente dolomitizadas. La parte superior de esta formación aparece como una unidad altamente alterada mostrando este nivel buenas condiciones petrofísicas.

5.4 Reservorios

5.4.1 Parámetros petrofísicos

En la tabla 19 se muestran los datos de porosidad y saturación de agua reales tomados en base a los registros eléctricos realizados en los diferentes pozos del lote 57 y en las tablas 20; 21; 22 y 23 los datos de porosidad y saturación calibrados con los núcleos extraídos de las formaciones Upper Nia, Lower Nia, Noi y Ene (formaciones reservorio). En la tabla 24 se muestran las características de los fluidos de reservorio

Tabla 19 – Datos petrofísicos reales de registros eléctricos pozos del Lote 57

Formación	Porosidad	Saturación de agua (Sw)
Upper Nia	0.1805	0.2474
Lower Nia	0.1479	0.2846
Noi	0.1433	0.2443
Ene	0.1158	0.2443

Fuente: Informes finales de pozos Kinteroni 1XST, Kinteroni 2D ST y Kinteroni 3D, 2011

Kinteroni 1XST

Tabla 20 - Datos petrofísicos calibrados de núcleos, Kinteroni 1XST

Formación	Porosidad	Saturación de agua (Sw)	Arcilla (Vcl)
Upper Nia	0.159	0.365	0.145
Lower Nia	0.122	0.303	0.114
Noi	0.094	0.533	0.132
Ene	0.106	0.359	0.094

Fuente: Informes finales de pozos Kinteroni 1XST, Kinteroni 2D ST y Kinteroni 3D, 2011

Kinteroni 2D ST

Tabla 21 - Datos petrofísicos calibrados de núcleos, Kinteroni 2DST

Formación	Porosidad	Saturación de agua (Sw)	Arcilla (Vcl)
Upper Nia	0.166	0.313	0.105
Lower Nia	0.143	0.335	0.078
Noi	0.122	0.298	0.111
Ene	-	-	-

Fuente: Informes finales de pozos Kinteroni 1XST, Kinteroni 2D ST y Kinteroni 3D, 2011

Kinteroni 3D

Tabla 22 Datos petrofísicos calibrados de núcleos, Kinteroni 3D

Formación	Porosidad	Saturación de agua (Sw)	Arcilla (Vcl)
Upper Nia	0.151	0.3	0.124
Lower Nia	0.134	0.33	0.088
Noi	0.116	0.424	0.137
Ene	-	-	-

Fuente: Informes finales de pozos Kinteroni 1XST, Kinteroni 2D ST y Kinteroni 3D, 2011

Sagari 4XD

Tabla 23 - Datos petrofísicos calibrados de núcleos, Sagari 4XD

Formación	Porosidad	Saturación de agua (Sw)	Arcilla (Vcl)
Upper Nia	0.163	0.358	0.157
Lower Nia	0.124	0.37	0.115
Upper Noi	0.15	0.993	0.05
Lower Noi	0.198	0.986	0.079
Ene	0.129	0.95	0.107

Fuente: Informe final del pozo Sagari 4XD, 2012

5.4.2 Características de los fluidos del reservorio

Tabla 24 – Características de los fluidos del Lote 57 y 88

Pozo	Objetivo	Presión de fondo (Psia)	Temperatura de fondo (F°)	Gravedad específica gas (Frac)	Densidad gas (Lb/lb-mol)	API	Punto de condensación (psia)	Punto de burbuja (psia)
San Martín 1X	Cushabatay	2709	-	0.678	19.646	64.21	3124.7	174.7
San Martín 1001D	Noi	2619	-	0.671	19.45	63	3202	622.1
Pagoreni 1001D	Noi/Nia	3249	178	0.671	19.4	61.1	3283	1115
Cashiriari 1X ST	Vivian	3000	159.6	0.651	18.85	66.4	3069.9	-
Casiriari 1001D	Ene	2140	172	0.656	19.02	61.2	3457	681
Kinteroni 1X ST1	Noi	-	-	0.668	19.32	62.3	3615	650
Kinteroni 1X ST1	Lower Nla	-	-	0.631	18.27	62	3238	548

Fuente: Informes finales pozos lote 57 y 88, 2007

CAPÍTULO 6

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1 Aplicaciones en pozos del Lote 57

Debido a la legislación vigente, en el proyecto de desarrollo temprano del Lote 57, el cual involucraba la perforación de los pozos Kinteroni 2D ST y Kinteroni 3D, además de la completación del pozo exploratorio Kinteroni 1XST, se decidió utilizar como fluido de completación formiato de sodio. Posteriormente, se continuó con la utilización de este fluido para la perforación del pozo exploratorio Sagari 4XD.

A continuación se muestra los resultados del uso del formiato de sodio en las operaciones de perforación de Repsol Perú en el lote 57.

6.1.1 Kinteroni 57-29-2D

En términos de costos, las diferentes etapas del pozo Kinteroni 2D ST tuvieron los costos que se muestran en la tabla 25.

Tabla 25 – Costos Pozo Kinteroni 2D ST

Etapas	Real
Pre-Perforación	\$ 5,579,136
Hoyo seco	\$ 14,428,722
Completación a hoyo abierto	\$ 1,335,547
Prueba de pozo	\$ 5,957,383
Completación original	\$ 2,383,797
Total	\$ 29,684,585

Fuente: Informe final pozo Kinteroni 2D ST

Los costos específicos relacionados con los fluidos de completación (formiato de sodio) se encuentran ligados a la etapa de Completación a hoyo abierto:

- Volumen de formiato: 1,220 bbl con una concentración de 25.32 lb/bbl
- Costos de formiatos: \$ 100,000

6.1.2 Kinteroni 57-29-3D

En términos de costos, las diferentes etapas del pozo Kinteroni 3D tuvieron los costos que se muestran en la tabla 26.

Tabla 26 - Costos Pozo Kinteroni 3D

Etapas	Real
Pre-Perforación	\$ 870,343
Hoyo seco	\$ 17,780,799
Completación a hoyo abierto	\$ 1,524,334
Prueba de pozo	\$ 3,015,552
Completación original	\$ 1,898,120
Total	\$ 25,089,148

Fuente: Informe final pozo Kinteroni 3D

Con respecto al fluido de completación se tuvo lo siguiente:

- Volumen de formiato: 1,470 bbl con una concentración de 25.32 lb/bbl
- Costos de formiatos: \$ 63,400

6.1.3 Sagari 4XD

En términos de costos, las diferentes etapas del pozo Sagari 4XD tuvieron los costos que se muestran en la tabla 27.

Tabla 27 – Costos Pozo Sagari 4XD

Etapas	Real
Pre-Perforación	\$ 3,158,991
Hoyo seco	\$ 14,141,921
Completación a hoyo abierto	\$ 2,210,419
Prueba de pozo	\$ 4,832,841
Abandono temporal	\$ 913,435
Total	\$ 25,257,607

Fuente: Informe final pozo Sagari 4XD

Con respecto al fluido de completación se tuvo lo siguiente:

- Volumen de formiato: 1,020 bbl con una concentración 25.32 lb/bbl
- Costos de formiatos: \$144,034.15

La diferencia de costos en formiato entre Kinteroni 2D ST y Kinteroni 3D se debió a que en el pozo Kinteroni 3D se reusó 690 bbl de formiato (empleados en Kinteroni 2D ST).

En el caso de Kinteroni 1X ST, perforado el 2007, se utilizó cloruro de calcio como fluido de completación, y los costos totales fueron los siguientes:

Volumen de cloruro de calcio dispuesto: 29 tanques (drumes) 30 870 kg. Costos de cloruro de calcio: \$ 63000, costos de traslado de material peligroso y disposición: \$15000 para un costo total de \$ 78000.

6.2 Daño a la formación y productividad de pozos

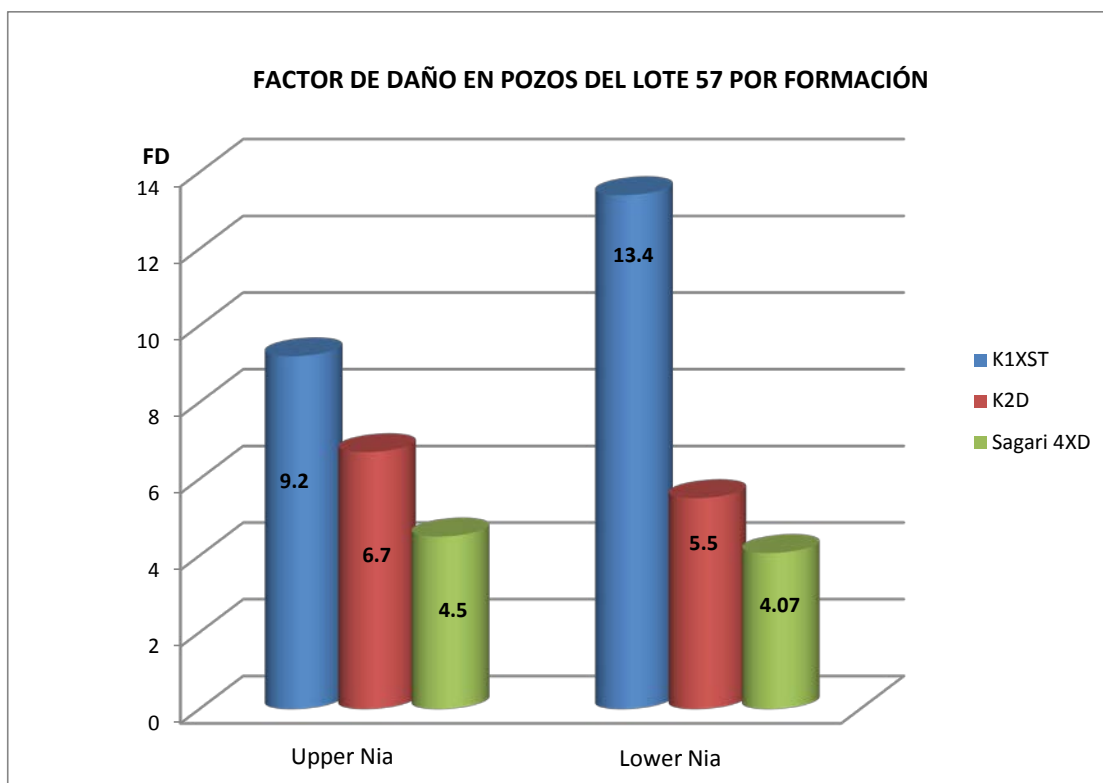
A continuación, en la tabla 28 y figura 20 se muestran los factores de daños a la formación (SF, "skin factor" por sus siglas en inglés) que presentaron los reservorios de los pozos del Lote 57.

Tabla 28 – Factor de daño a la formación de pozos del Lote 57

Pozo	SF Total	SF (Upper Nia)	SF(Lower Nia)
K1XST	-	9.2	13.4
K2D ST	4.2	6.7	5.5
K3D	7.5	-	-
Sagari 4XD	-	4.5	4.07

Fuente: Informes finales pozos Repsol, 2012

Figura 20 – Factor de daño a la formación de pozos del Lote 57



Fuente: Informes finales pozos Repsol

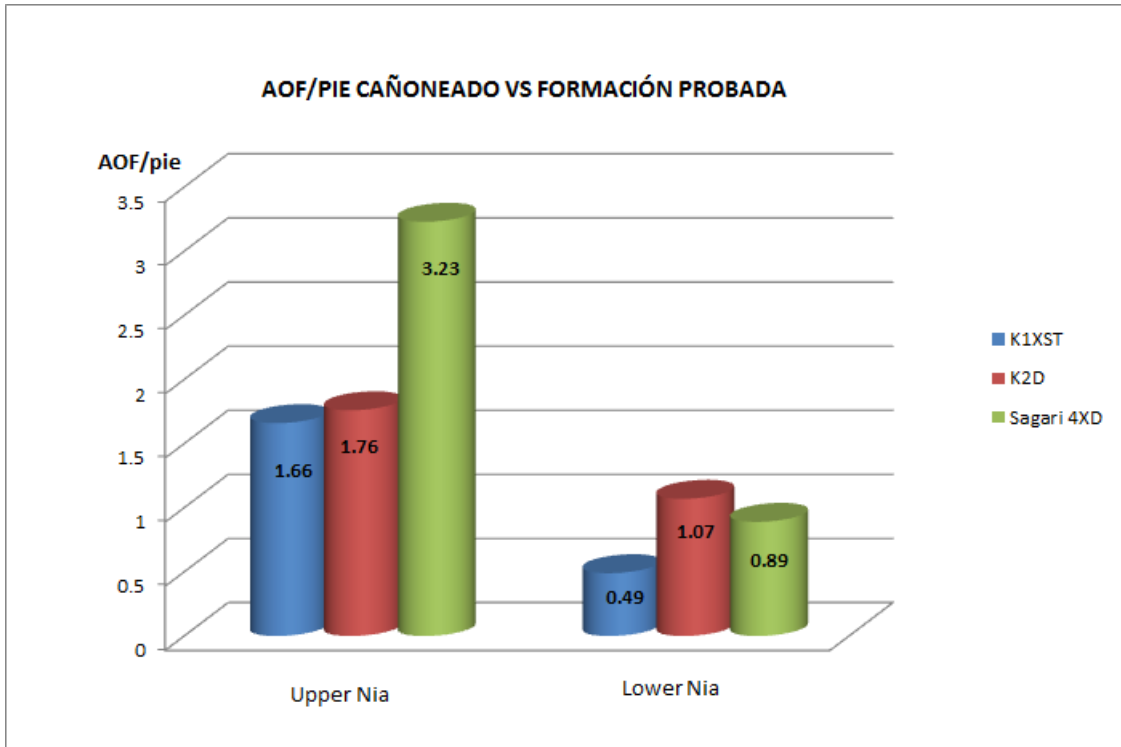
En la tabla 29 y figura 21 se muestran los valores de AOF (Absolute Open Flow) obtenidos por reservorio en los pozos del Lote 57.

Tabla 29 – AOF de pozos del Lote 57

Pozo	AOF/pie cañoneado (MMSCFD/pie) Upper Nia	AOF/pie cañoneado (MMSCFD/pie) Lower Nia	AOF/pie cañoneado (MMSCFD/pie) Conjunto
K1XST	1.66	0.49	-
K2D	1.76	1.07	1.41
K3D	-	-	0.94
Sagari 4XD	3.23	0.89	-

Fuente: Informes finales pozos Repsol, 2012

Figura 21 – AOF de pozos del Lote 57



Fuente: Informes finales pozos Repsol, 2012

6.3 Discusión de resultados

Como se mencionó anteriormente, para la campaña de perforación de los pozos del Proyecto de Desarrollo Temprano del Lote 57 (perforación y completación de los pozos Kinteroni 2DST y Kinteroni 3D, y completación del pozo Kinteroni 1X ST), debido a que ya estaba vigente la norma de hidrocarburos que limitaba el contenido de cloruros para los efluentes industriales y hace que el proceso sea muy extenso en el tiempo y considerando que la otra alternativa (si no se empleaba una salmuera que contenga cloro) sería la construcción inicial de un pozo inyector para disponer en él de los fluidos de completación, se decidió utilizar un fluido de completación que no contuviera cloro, seleccionándose así una salmuera de formiato, siendo el formiato de sodio la salmuera escogida por el bajo requerimiento de densidad del fluido de completación que necesitaba el pozo.

Como se puede ver los costos usando cloruro de calcio como fluido de completación son más baratos comparados al uso de formiato de sodio como fluido de completación, esto considerando el costo adicional de disposición de productos peligrosos como es el cloruro de calcio, los cuales deben ser transportados (aérea, fluvial y terrestremente por la localización del pozo con respecto del punto de disposición final) para su disposición, incrementando así el riesgo de un derrame u otro accidente industrial.

De los resultados de Factor de daño y AOF, se puede ver también que en los pozos en los que se utilizó formiato y no salmuera de haluro como fluido de completación presentan un menor factor de daño a la formación y mayor AOF, lo cual incrementa el índice de productividad del pozo generando mayor ganancia a futuro para la empresa.

CAPÍTULO 7 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

7.1 Conclusiones:

- Por lo expuesto en los resultados, se confirma lo propuesto en la hipótesis de esta tesis. Las salmueras de formiatos son excelentes fluidos de completación, con buenas propiedades que disminuyen el impacto en el medio ambiente, protegen los tubulares contra la corrosión, tienen una influencia positiva en el performance productivo de pozo y no incrementen significativamente el costo del pozo, y pueden reemplazar perfectamente, incluso con mejoras, a las salmueras de haluros.
- Se utilizó salmuera de formiato de sodio como fluido de completación en dos pozos de desarrollo y un exploratorio, y como fluido de empaque en uno de desarrollo debido a que el pozo se había completado con cloruro de calcio cuando se perforó en una campaña anterior. Se decidió utilizar formiato como fluido de empaque en el pozo Kinteroni 1X ST debido a sus buenas propiedades anticorrosivas, esto para proteger el casing de 9 5/8" (casing de producción) y el tubing de 7" (tubing de producción).
- En los dos pozos de desarrollo el costo en salmuera de formiatos fue de 163400 USD (es decir un promedio de 81700 USD por pozo), de un total de 57'773733 USD (Kinteroni 2D ST y Kinteroni 3D), lo cual representa 0,30 % del costo total de los dos pozos. En el caso del pozo Sagari 4XD, el costo del formiato de sodio fue 0,57 %. Es decir, el costo de la salmuera de completación es inferior al 1% del costo total del pozo.
- Comparando los costos de fluido de completación utilizados en Kinteroni 1X ST vs. Kinteroni 2D ST y Kinteroni 3D, es decir, CaCl_2 vs. HCOONa se tiene 78000 USD vs. 81700 USD. En conclusión, la salmuera de formiato de sodio resultó ser 4,5 % más cara que el cloruro de calcio. A pesar que la salmuera de formiato de sodio es más cara que la

salmuera de cloruro de calcio, esta diferencia de costos (3100 USD) no es impactante en el costo del pozo.

- En pozos exploratorios (donde normalmente no se tiene pozos de re-inyección de cortes), la disposición final del cloruro de calcio representa un riesgo para el personal y el medio ambiente, pues se debe transportar vía aérea, fluvial y terrestre (al menos para operaciones remotas, entendiéndose selva sin acceso por carreteras) hasta llegar al punto de disposición. Por otro lado, la salmuera de formiato se puede disponer en un cuerpo receptor en un lugar cercano a la locación.
- De los valores de AOF y daño a la formación mostrados, se concluye que la salmuera de formiato de sodio no incrementa el daño a la formación (en Kinteroni 1XST se tuvo mayor daño a la formación y un menor AOF); sin embargo, tampoco se le puede atribuir el incremento en estos factores sea gracias exclusivamente al formiato, debido a que además del formiato, en los pozos Kinteroni 2D ST, 3D y Sagari 4XD se empleó MPD (perforación con presión en fondo constante) y un sistema de fluido de perforación diferente al utilizado en el pozo Kinteroni 1X ST, pero se asume que tuvo un impacto positivo en el performance del pozo (mayor AOF y menor daño a la formación).

7.2 Recomendaciones:

- Se recomienda, para plataformas con un solo pozo (pozos exploratorios), utilizar salmuera de formiato como fluido de completación.
- Para plataformas con pozos de desarrollo y donde se tenga la obligación (por normativa del estado) de tener un pozo re-inyector de recortes de formación, realizar una evaluación económica y considerar el aspecto ambiental para seleccionar el fluido de completación óptimo.

CAPÍTULO 8

BIBLIOGRAFÍA

- Clarke-Sturman, A.J., Pedley, J.B., y Sturla, P.L.: "Influence of anions on the properties of microbial polysaccharides in solution," Int. J. Biol. Macromol., (diciembre de 1986)
- Messler, D., Kippie, D., Broach, M.: "A Potassium formate Milling Fluid Breaks the 400° Fahrenheit Barrier in Deep Tuscaloosa Coiled Tubing Clean-out", SPE 86503, Lafayette 2004.
- Rodger, P.M. y Wilson, M.P.: "Crystallization Suppression of Cesium Formate", El Departamento de Química de la Universidad de Warwick, informe, junio de 2002
- Howard, S.K., Houben, R.J.H., Oort, E., Francis, P.A.: 'Formate Drilling and Completion Fluids – Technical Manual', Informe de Shell, SIEP 96-5091, 1996
- SPE 30498 Formate Brines for Drilling and Completion: State of Art, Siv. K Howard, Shell Research BV
- International Petroleum Technology Conference, IPTC 11222 "Reach and HSE Case for formate brines", 2007
- Seddon R.: "Formate brine exposure tests at elevated temperatures", MERL informe #C1857-1, Febrero 2006
- Decreto Supremo N° 037-2008-PCM (Presidencia del Consejo de Ministros)
- Decreto Supremo N° 002-2008-MINAM
- "Corrosion Brine Choice Matters" – Cabot
- Manual Cabot Sección, 2011
- Amoco Drilling Fluids Manual
- Reporte MI Swaco, Formation Evaluation Services, 23 Mayo 2008, Russel Leonard
- Informes finales de pozos Kinteroni 1XST, Kinteroni 2D ST y Kinteroni 3D, 2011

Glosario

A continuación conjunto de palabras que por su complejidad fueron escogidas para dar más detalle de su significado:

- **Revestidor:** Tubería que es colocada en el hoyo para soportar formaciones problemáticas y cambios en presiones.
- **Tubing de producción:** Tubería que se conecta con el ensamble de producción para transportar el crudo o gas desde la formación hasta la superficie.
- **Liner:** Tubería de revestimiento que no se prolonga a superficie sino que cuelga en el revestidor anterior.
- **BHA:** Ensamblaje de fondo que es utilizado durante la perforación, este ensamble puede componerse de drill collars, estabilizadores, rimadores ampliadores y brocas.
- **ESD (equivalent static density):** Es el valor de densidad que genera el fluido de perforación al estar estático o sin movimiento durante la perforación.
- **Elastómero:** Son materiales que están formados por polímeros que se encuentran unidos mediante enlaces químicos, adquiriendo una estructura final ligeramente reticulada.
- **Permeabilidad:** es la capacidad que tiene un material de permitirle flujo que lo atraviese sin alterar su estructura interna.
- **Lutita:** Es una roca sedimentaria detrítica o clástica, constituida por detritos clásticos constituidos por partículas de los tamaños de la arcilla y del limo. Son porosas pero poco permeables.
- **Litología:** Es parte de la geología que estudia a las rocas, especialmente su tamaño de grano, el tamaño de partículas y sus características fisicoquímicas. Incluye también su composición, su textura, tipo de transporte así como su composición mineralógica.
- **Formación:** Unidad litoestratigráfica formal que define cuerpos de rocas caracterizados por unas propiedades litológicas comunes que las diferencian de las adyacentes.

- Pildora viscosa: Mezcla de lodo y aditivos con una elevada viscosidad que sirve para acarrear lodos que quedan en el fondo del hoyo y proveer de esa manera una mejor limpieza.
- Pildora pesada: Mezcla de lodo y aditivos con una elevada densidad que se usa para desplazar cortes de formación en pozos de altos ángulos.
- Reservorio: Es una acumulación natural de hidrocarburos en el subsuelo, contenidos en rocas porosas o fracturadas (roca almacén). Los hidrocarburos naturales son retenidos por formaciones de rocas suprayacentes con baja permeabilidad.
- bpm: Barriles por minuto.